

Leonel Muniz Meireles

Estudo e aplicações da interface grafeno-água

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda

Coorientador: Dra. Ingrid David Barcelos

Belo Horizonte

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M514e Meireles, Leonel Muniz.
Estudo e aplicações da interface grafeno-água / Leonel Muniz Meireles. –
2020.
127f., enc. : il.

Orientador: Rodrigo Gribel Lacerda.
Coorientadora: Ingrid David Barcelos.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 111-126.

1. Grafeno. 2. Interfaces (Ciências físicas). 3 Dispositivos nanoeletrônicos.
I. Título. II. Lacerda, Rodrigo Gribel. III. Universidade Federal de Minas
Gerais, Departamento de Física.

CDU – 620.3 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 371ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR LEONEL MUNIZ MEIRELES orientado pelo professor Rodrigo Gribel Lacerda e coorientado pela doutora Ingrid David Barcelos, para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração física**. Às 14:00 horas de sete de agosto de de dois mil e vinte reuniu-se, por videoconferência, a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Rodrigo Gribel Lacerda** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Ingrid David Barcelos** (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), **Cristiano Fantini Leite** (Departamento de Física/UFMG), **Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni** (Departamento de Física/UFMG), **Alexandre Reily Rocha** (Instituto de Física Teórica/UNESP) e **Cecília de Carvalho Castro e Silva** (Universidade Presbiteriana Mackenzie) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o Mestre **LEONEL MUNIZ MEIRELES** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Estudo e aplicações da interface grafeno-água**". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 07 de Agosto de 2020.

Prof. Rodrigo Gribel Lacerda

Dra. Ingrid David Barcelos

Orientador do estudante

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Departamento de Física/UFMG

Cristiano Fantini Leite

Prof. Alexandre Reily Rocha

Departamento de Física/UFMG

Instituto de Física Teórica/UNESP

Prof. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Prof. Cecília de Carvalho Castro e Silva

Departamento de Física/UFMG
Mackenzie

Universidade Presbiteriana

Candidato



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Reily Rocha, Usuário Externo**, em 07/08/2020, às 19:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mario Sergio de Carvalho Mazzoni, Membro**, em 07/08/2020, às 19:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonel Muniz Meireles, Usuário Externo**, em 08/08/2020, às 15:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Gribel Lacerda, Professor do Magistério Superior**, em 10/08/2020, às 09:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **INGRID DAVID BARCELOS, Usuário Externo**, em 10/08/2020, às 15:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cecília de Carvalho Castro e Silva, Usuário Externo**, em 10/08/2020, às 19:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Fantini Leite, Professor do Magistério Superior**, em 11/08/2020, às 16:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0208354** e o código CRC **60CCF4D3**.

Aos meus pais, Sirléa e Waldir

Agradecimentos

Aos meus pais, Waldir e Sirléa, pelo amor, carinho atenção, orientação, suporte e incentivo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus irmãos, Denver, Meireles e Laís, pela amizade, companhia, e momentos de descontração.

A minha namorada Jéssica, pelo amor, incentivo, compreensão.

A minha família, por serem meu alicerce.

Ao professor Rodrigo, pela excelente orientação, suporte, paciência e momentos de motivação.

À coorientadora Ingrid, pela orientação, incentivo e risadas.

Ao Gustavo e Eliel, pela ajuda e horas de ensinamento sobre AFM e Raman.

Ao J. P. Chaib, pela ajuda e dicas com latex, leitura desta tese e correções.

Ao Paulo, pelas lições de biologia, pela parceria no trabalho e momentos de descontração

Aos amigos de laboratório: Grasiano, Ingrid, Alisson, Gustavo, Edrian, Andreij, Lobão, Leonardo, Myriano, Igor, Eliel, André, Cíntia, Natália, Vinícius, Tiago IC e Sérgio pelos ensinamentos de física experimental e momentos de distração, dentro e fora do laboratório.

Aos amigos do IFPA-Altamira, principalmente ao José Luiz, por me acolherem em Altamira e me apresentarem o Pará.

À Universidade Federal de Minas Gerais e as agências financiadoras CAPES, FAPEMIG e CNPq pela estrutura dos laboratórios e financeira. Ao CEFET-MG pelo afastamento parcial para estudo e elaboração desta tese.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para meu desempenho acadêmico.



*"Antes de construir um muro pergunto
sempre quem estou murando e quem
estou deixando de fora."*

– Robert Frost

Resumo

Grafeno é um material bidimensional (2D) composto apenas por átomos de carbono, que tem sido amplamente estudado devido às suas propriedades elétricas, mecânicas e ópticas. A combinação deste material com algumas técnicas de caracterização tem alcançado importantes conquistas, especialmente no desenvolvimento de biossensores. No entanto, o uso do grafeno para tais fins, se inicia com o desafio de entender e dominar todas as propriedades deste material na presença de meios líquidos.

Desta forma, a primeira proposta desta tese consiste em aprimorar o entendimento das propriedades elétricas do grafeno, quando este passa a estar na interface ar/água. Realizamos esse estudo através da construção de um dispositivo que nos permitiu estudar a interação do grafeno suspenso sobre água, ou seja, sem a presença de substratos. Observamos que, a diminuição abrupta da resistividade do grafeno suspenso na presença de água é de natureza eletromecânica, com um efeito de transferência de carga de magnitude muito menor, caso existam, que efeitos mecânicos. Esse resultado não apenas esclarece alguns enigmas científicos básicos (transferência de carga da água para o grafeno), mas também desbloqueia novas aplicações para sistemas fluídicos híbridos de baixa dimensão.

Em uma segunda abordagem, fabricamos uma plataforma de microburacos para análise de biomateriais em ambientes líquidos com espectroscopia de infravermelho realizada em nanoescala. Nesse segundo trabalho, a partir da interface grafeno/líquido, juntamente com a técnica SINS (do inglês *Synchrotron Infrared Nano-spectroscopy*) obtemos a “impressão digital” infravermelha de fluidos, biológicos e químicos, tais como o Dimetil Sulfóxido (DMSO), Fosfato dipotássico (KH_2PO_4) e ácido pirenobutanóico éster succinimidílico (PBSE). Além disso, demonstramos a nanoespectroscopia de fragmentos de albumina de soro humano (HSA) em água com uma visão clara das assinaturas espectrais de proteínas e suas estruturas secundárias através da resposta vibracional das bandas amidas I-II. .

Palavras-chave: Grafeno, Interfaces, Nano-FTIR, nano-devices.

Abstract

Graphene is a two-dimensional (2D) material composed only of carbon atoms, which has been widely studied due to its electrical, mechanical and optical properties. The combination of this material with some characterization techniques has achieved important achievements, especially in the development of biosensors. However, the use of graphene for such purposes begins with the challenge of understanding all the properties of this material in the presence of liquid media.

Thus, the first proposal of this thesis is to improve the understanding of the electrical properties of graphene, when it becomes at the air/water interface. We conducted this study by building a device that allowed us to study the interaction of graphene suspended over water, that is, without the presence of substrates. We observed that the abrupt decrease in the resistivity of suspended graphene in the presence of water is electromechanical in nature, with a load transfer effect of much less magnitude, if any, than mechanical effects. This result not only clears up some basic scientific enigmas (transferring charge from water to graphene), but it also unlocks new applications for small fluid hybrid systems.

In a second approach, we manufacture a micro-hole platform for analyzing biomaterials in liquid environments with nanoscale infrared spectroscopy. In this second work, using the graphene / liquid interface, together with the SINS technique (Synchrotron Infrared Nano-spectroscopy), we obtain the infrared “fingerprint” of fluids, biological and chemical, such as Dimethyl Sulfoxide (DMSO), Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) and pyrenobutanoic acid succinimidyl ester (PBSE). In addition, we demonstrate the nanospectroscopy of fragments of human serum albumin (HSA) in water with a clear view of the spectral signatures of proteins and their secondary structures through the vibrational response of the amide bands I-II.

Keywords: Graphene, Interfaces, Nano-FTIR, nano-devices.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Exemplos de aplicações do grafeno. a) Membrana impermeável. b) Sequenciamento de DNA. c) e d) Kirigami com grafeno. Imagens retiradas de [1] e de [2].	31
Figura 2 – Forma dos orbitais sp^2 (vermelho) que se posicionam em um ângulo de 120° entre si. Os orbitais sp^2 no plano se ligam aos orbitais sp^2 do carbono vizinho, formando a ligação σ . Os orbitais p_z fora do plano (amarelo) se ligam formando a ligação π . Imagem adaptada de [3].	33
Figura 3 – Ilustração da estrutura cristalina grafeno, formando a rede hexagonal.	34
Figura 4 – Estrutura cristalina do grafeno. Estrutura cristalina formada por duas redes de Bravais triangulares, sub-rede A e sub-rede B. Explicitando a célula unitária, composta por dois átomos.	35
Figura 5 – Ilustração da rede recíproca, explicitando a primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria K, M, Σ e Γ	36
Figura 6 – Estrutura de banda do grafeno, banda de valência π e condução π^* , se tocam nos pontos de alta-simetria K. As bandas de energia são cônicas próximas ao nível de Fermi.	37
Figura 7 – Processo de esfoliação de um floco de grafite. Foto retirada de [4].	38
Figura 8 – Crescimento do grafeno através do crescimento epitaxial utilizando-se o carbetto de silício. Figura retirada de [5].	39
Figura 9 – Esquema de medidas de nanoindentação. Curva de força do filme de grafeno: os dados são os pontos abertos e a linha vermelha é um ajuste de curva. No <i>inset</i> vemos a topografia medida por AFM para um filme de grafeno suspenso antes e depois da ocorrência de uma fratura. Imagem retirada de [6].	40
Figura 10 – a) Ondulações e rugas. b) Grafeno amassado. Imagens retiradas e adaptadas de [7]. c) Ilustração esquemática de três classes de rugas de grafeno: ondulação simples (<i>ripple</i>); rugas em pé (standing collapsed <i>wrinkle</i>) e rugas dobradas (<i>folded wrinkle</i>), imagem adaptada de [8].	42

Figura 11 – Imagens ópticas do grafeno transferido para o substrato de SiO ₂ com destaque para as rugas e dobras.	43
Figura 12 – Fluxograma crescimento. a) Preparação da folha de cobre em banho de ácido acético. b) Mistura de hidrogênio (H ₂), metano (CH ₄) e folha de cobre à 1000 °C. c) Ao fim o cobre possui um grafeno em ambas as faces.	45
Figura 13 – Ilustração de um sistema típico de CVD. Ilustramos suas partes mais importantes: controladores de gás, forno que pode chegar à temperatura acima de 1000 °C tubo de quartzo e bomba de vácuo.	46
Figura 14 – a) Imagem de microscopia óptica de um crescimento parcial do grafeno para avaliar o tamanho dos domínios do mesmo. b) Imagem de MEV de um crescimento/filme completo. Imagem obtida de [9].	47
Figura 15 – <i>Etching</i> de uma das faces do cobre. a) Proteção do grafeno de uma das faces com PMMA. b) O grafeno da outra face do cobre é exposto ao ácido nítrico, que consome o grafeno. c) Conjunto final composto por PMMA, grafeno e cobre.	48
Figura 16 – Transferência eletroquímica. Microbolhas se formam na interface cobre/grafeno fazendo com que a película PMMA + grafeno “descole” do cobre até que, por fim, este fique boiando na solução.	48
Figura 17 – a) Pesca do grafeno utilizando o dispositivo desejado. b) O dispositivo de microcanal é aquecido até 130 °C utilizando a chapa aquecedora. . .	49
Figura 18 – Arquitetura do dispositivo microfluídico. Imagem MEV da região da janela com o grafeno suspenso. Em azul: máscara que ilustra a segunda etapa de litografia óptica utilizada para a produção dos contatos metálicos da plataforma. A máscara deve estar alinhada com a máscara em alaranjado que corresponde às janelas para suspensão de grafeno. Imagem retirada de [10].	50
Figura 19 – Imagem de SEM como esta foi utilizada para obter a estatística de membranas de grafeno suspenso íntegras. [11]	51

Figura 20 – Fluxograma de fabricação do dispositivo microfluídico. a) Criação dos contatos de Cr/Au por evaporação de Cromo e Ouro. b) Abertura das janelas (<i>inlet</i> e <i>outlet</i>) e exposição ao plasma de SF ₆ +Ar. c) e d) Com o Si exposto, o dispositivo passa por um banho de hidróxido de potássio para abertura do canal. e) Grafeno sobre o dispositivo. f) Membranas isoladas sobre cada janela. G) Imagem óptica do dispositivo.	52
Figura 21 – Esquema de transferência do h-BN para a plataforma de microfluídica. a) Microscópio óptico com CCD. b) e c) Posicionamento do h-BN sobre a membrana de PDMS. d) e e) Posicionamento e aproximação da membrana à plataforma seguido do aquecimento e transferência. Figura retirada de [12].	53
Figura 22 – Processo de corrosão. a) Ilustração dos planos cristalinos de menor índice da rede cúbica do silício. b) Ilustração da estrutura atômica do <i>bulk</i> de silício nas 3 direções cristalográficas. c) Ilustração do perfil de corrosão.	54
Figura 23 – Ilustração esquemática do processo de fabricação do dispositivo de microburacos. a) Após a litografia para a definição dos buracos é realizado a corrosão por plasma de SF ₆ , por conseguinte é depositado ouro em todo o dispositivo. b) O grafeno (grafeno + PMMA) é deixada a boiando na solução líquida. Posteriormente, o <i>chip</i> é submerso na solução, e a pesca da membrana é realizada, cobrindo os microburacos com o grafeno aprisionando a solução no buraco. c) e d) topografia AFM e imagens SEM do dispositivo final. As barras de escala em (c) e (d) representam 2 μm.	55
Figura 24 – a) Fotografia de uma plataforma de microfluídica onde é possível notar as entradas e saídas dos canais e os contatos metálicos em dourado. b) Fotografia da plataforma de microfluídica conectada e soldada ao <i>chip holder</i>	57
Figura 25 – <i>Back Gate</i> em GFETs. Indução de cargas na superfície do grafeno através de um potencial aplicado no silício dopado. a) Tensão V_G positiva induz cargas negativas no grafeno. b) Tensão V_G negativa induz cargas positivas no grafeno.	58

Figura 26 – Curva característica de condutividade por tensão de <i>gate</i> para o grafeno não dopado.	59
Figura 27 – Curva de transferência para o grafeno extrinsecamente dopado. a) Grafeno dopado tipo-n. b) Grafeno dopado tipo-p.	59
Figura 28 – Mudanças na curva de condutividade devido a dois fatores distintos: Transferência de carga acarretado pela dopagem por agentes externos que resulta em uma variação horizontal do ponto de neutralidade de carga. Centros de espalhamento mudam a mobilidade dos portadores de carga, que reflete na mudança de inclinação das curvas.	60
Figura 29 – (a) Ilustração da camada de carga na interface solução/Metal, induzindo cargas no metal. (b) Perfil do potencial para este modelo.	61
Figura 30 – a) Tensão de <i>gate</i> aplicado na solução acima do grafeno. b) <i>Zoom</i> da interface grafeno/solução evidenciando a formação da dupla camada de cargas.	64
Figura 31 – Configurações de medidas. a) Imagem em corte do canal com o esquema de medida elétrica. b) Imagem de perspectiva da medida elétrica ilustrando o eletrodo por onde é aplicado a tensão de <i>gate</i>	65
Figura 32 – Caracterização elétrica das membranas suspensas. a) Medida de I_{SD} x V_{SD} com uma resistência de aproximadamente 6,6 k Ω . b) Resultado da medida de I_{SD} por tensão de <i>gate</i> eletroquímico mostrando o CNP em aproximadamente 0,57 V.	66
Figura 33 – Ilustração de uma molécula absorvendo uma onda eletromagnética de frequência (cor) de ressonância vibracional de um dos modos de vibração possíveis da molécula.	67
Figura 34 – Interferômetro Michelson. Um feixe colimado, emitido a partir de uma fonte de luz, é dividido por um <i>Beam splitter</i> (BS) em dois feixes iguais, um refletido pelo BS (feixe B) e outro transmitido (feixe A). Os dois feixes são refletidos de volta por um espelho perpendicular aos seus caminhos de raios e recombina novamente no BS. Parte do feixe recombina é focado em um detector. Um dos espelhos pode ser movido precisamente ao longo do eixo de propagação do feixe para alterar a distância que a luz viaja entre a BS e o espelho.	68

- Figura 35 – Espectros e interferogramas: a) Interferograma de duas ondas com frequências bem definidas de igual intensidade. b) Interferograma de uma onda com frequências distribuídas em uma lorentziana centrada na média das frequências de (a). c) Interferograma de onda com frequências distribuídas em uma banda Lorentziana no mesmo número de onda que (b) mas com o dobro da largura. FT denota a Transformada de Fourier. Figura retirada de [13]. 70
- Figura 36 – Esquema do experimento SINS. A radiação IR síncrotron é direcionada a um interferômetro Michelson para nanoespectroscopia de banda larga. A antena AFM restringe fortemente a radiação em seu ápice, permitindo análise de resolução espacial de 25 nm com uma profundidade de penetração de ~ 50 nm (raio de ponta de $2x$). Imagem retirada de [14]. 71
- Figura 37 – Esquema da interação dos campos elétricos com a ponta metálica gerando um dipolo induzido, que cria um dipolo na amostra devido à efeitos de carga imagem. 72
- Figura 38 – Medidas experimentais obtidas utilizando SINS. a) Imagem IR de banda larga de um dispositivo padrão SiO_2/Si . b) linha espectral ao longo da linha tracejada horizontal em (a). A topografia de AFM é indicada pela linha branca na parte inferior de (b). c) Espectro pontual nano-FTIR obtido no centro do SiO_2 (ponto vermelho no desenho 3D inserido da amostra) com resolução de 25 nm. Mapas nano-FTIR com seleção de energia para faixas de frequência integradas d) Mapas extraídos de um mapa hiper-espectral completo da amostra com seleção de energia para faixas de frequência integradas em (c): dentro do pico do SiO_2 e para frequências fora da ressonância de fônon de SiO_2 . Imagem retirada de [15]. 74
- Figura 39 – Esquema do espectro Raman em que uma luz incidente com frequência ω gera uma luz elasticamente espalhada (Rayleigh) e dois componentes inelasticamente espalhados com frequência $\omega - \omega_0$ (Stokes) e $\omega + \omega_0$ (anti-Stokes). 75

Figura 40 – Diagrama representando o efeito Raman de primeira ordem para os processos Stokes e anti-Stokes. Na ordem temporal do diagrama os efeitos são: absorção do fóton incidente ω_I , criação/aniquiação de um fônon (setas vermelhas) e emissão de um fóton espalhado ω_S . Imagem retirada de [16].	77
Figura 41 – a) Dispersão de fônons do grafeno. b) Espectro Raman típico de uma amostra de grafeno livre de defeitos. c) Espectro Raman típico de uma amostra de grafeno desordenada ou com defeitos (imagem em a) retirada e adaptada de [75] e as demais de [70].	79
Figura 42 – Representação esquemática dos processos de espalhamento Raman em grafeno. a) Espalhamento de primeira ordem que dá origem à banda G. b) Espalhamento de segunda ordem com um fônon dando origem à banda D. c) Espalhamento de segunda ordem com dois fônons dando origem à banda 2D ou G'. d) Espalhamento de segunda ordem com um fônon dando origem à banda D'. e) Esquema de uma possível ressonância tripla dando origem à banda 2D ou G'. Imagens construída baseada em [17].	80
Figura 43 – Modelo 3D do dispositivo. Destacamos a possibilidade de aplicação de duas técnicas simultaneamente; medidas elétricas através dos contatos metálicos (dourado) e topográficas com AFM.	81
Figura 44 – Efeito da umidade em dispositivo GFET com diferentes substratos: a) grafeno em SiO_2 e b) grafeno em paryleno; linhas vermelhas, medidas em vácuo à temperatura ambiente; linhas azuis no ar. As setas indicam a direção da aplicação de tensão de <i>gate</i> (V_G). Figura retirada de [18].	84
Figura 45 – Efeito da água no grafeno sobre SiO_2 . a) Mudança da resistência do grafeno sobre SiO_2 quando é colocado água DI sobre o grafeno. b) Esquema de realização da medida elétrica. c) Imagem óptica do dispositivo.	85
Figura 46 – Imagens de AFM no modo contato intermitente da mesma membrana com (a) ar e (c) água no canal. (b) e (d) são os perfis de altura representados em azul em (a) e (c) respectivamente. (e) Ilustração do grafeno suspenso sem água por baixo e em (f) ilustração do grafeno inflado quando há água. Imagem retirada de [9].	86

Figura 47 – Modelo 3D dos dispositivos e imagens ópticas dos dispositivos: a) Modelo 3D do dispositivo com grafeno suspenso livre. b) Modelo 3D do dispositivo com h-BN ou PMMA sobre o grafeno. c), d) e e) imagens ópticas dos dispositivos com grafeno suspenso, grafeno com h-BN por cima e com PMMA por cima, respectivamente.	87
Figura 48 – Medidas de <i>gate</i> . a) Esquema de como são realizadas as medições. Medida de <i>gate</i> com água DI e esquema da medida para: b) e c) grafeno suspenso; d) e e) grafeno com h-BN por cima e f) e g) grafeno com PMMA por cima.	88
Figura 49 – Corrente de fuga da água Di para o Dreno. O <i>inset</i> ilustra a configuração da medida.	89
Figura 50 – a) Corrente elétrica em função do tempo. V_{SD} é mantido em 100 mV, a faixa azul indica quando o canal está com água. b) e c) Esquema de como é realizado a medida elétrica.	90
Figura 51 – Diferentes resultados de variação da resistividade, de diferentes membranas de grafeno suspensas, quando é adicionado água no microcanal. Todos os resultados indicam redução da resistividade.	91
Figura 52 – Corrente elétrica no dreno enquanto adiciona-se água no microcanal. a) Microcanal sem água . b) Canal com água. c) Microcanal seco após 24 horas. d) Medida da corrente no dreno em função do tempo (tensão do V_{SD} é mantida em 0,1 V). As faixas azuis indicam quando existe água no canal.	92
Figura 53 – Resultado, normalizado, da resistividade da membrana de grafeno em função do tempo. A região azul define o momento em que a água foi adicionada ao canal. A tensão foi fixada em 100 mV. A curva vermelha corresponde a uma membrana de grafeno suspensa livre, enquanto a curva azul (preta) está relacionado à membrana de grafeno coberta com h-BN (PMMA). Configuração esquemática de cada dispositivo: b) Membrana de grafeno em suspensão livre, c) Membrana de grafeno com tampa h-BN e d) Membrana de grafeno com tampa de PMMA.	93
Figura 54 – Larguras obtidas dos modos Raman 2D (quadrados azuis) e G pico (círculos pretos) como funções da densidade de carga. Figura retirada de [19].	94

Figura 55 – a) Os pontos de dados em cinza são dados obtidos com campo magnético de 8 T. Os dados coloridos são registrados em quatro folhas de grafeno CVD diferentes no substrato de SiO ₂ a 0 T. As linhas tracejadas e pontilhadas indicam os valores calculados de Γ_{2D} a partir de cálculos de DFT, incluindo interações de elétron-fônon e fônon-fônon (linha pontilhada) e ampliação de elétron-fônon, elétron-elétron e fônon-fônon (linha tracejada). c) Duas ilustrações esquemáticas das variações de deformação em escala nanométrica (em cima: grandes variações; embaixo: pequenas variações). Imagem retirada de [20].	95
Figura 56 – Esquema ilustrativo do resultado esperado para a largura das bandas G e 2D com base nos trabalhos de Neumann e Yilei Li.	96
Figura 57 – Espectro Raman obtido no centro de uma membrana de grafeno suspensa.	97
Figura 58 – Mapas Raman de grafeno com h-BN por cima. a) largura de banda G com ar e c) largura de banda G com água no canal. b) largura da banda 2D com ar e no canal d) largura da banda 2D com água no canal. e) Gráfico da largura de banda 2D × largura de banda G para avaliar a deformação local nas membranas de grafeno com h-BN por cima. O <i>inset</i> exibe o resultado sem grafeno.	98
Figura 59 – Esquema da montagem experimental. A radiação infravermelha síncrotron é direcionada para um interferômetro Michelson para nano-espectroscopia de banda larga por infravermelho.	101
Figura 60 – Plataforma de microburacos 3D explicitando a configuração estática.	102
Figura 61 – Espectro SINS do K ₂ HPO ₄ obtido com a plataforma de microburacos.	103
Figura 62 – Espectro SINS do DMSO obtido com a plataforma de microburacos.	104
Figura 63 – Espectro SINS do PBSE obtido com a plataforma de microburacos.	105
Figura 64 – Espectro SINS do HSA obtido com a plataforma de microburacos. O SINS aponta o espectro de aglomerados de HSA em um ambiente aquoso com bandas de IR características: amida I e amida II.	105
Figura 65 – Esquema 3D ilustrando a obtenção de espectro no canal de microfluídica.	107
Figura 66 – Espectro SINS do BSA obtido na plataforma de microcanal.	108

Lista de tabelas

Tabela 1 – Protocolo de crescimento do grafeno	46
Tabela 2 – Comparação de um substrato de grafeno com vários materiais de janela IR.	100

Lista de abreviaturas e siglas

CVD	Chemical Vapor Deposition
ISFET	Ion-Selective Field-Effect Transistor
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
s-SNOM	scattering-Scanning Near-Field Optical Microscopy
SINS	Synchrotron Infrared Nano-spectroscopy
DMSO	Dimetil Sulfóxido
PBSE	ácido pirenobutanóico éster succinimidílico
HSA	Human Serum Albumin
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
GO	Óxido de Grafeno
AFM	Microscopia de Força Atômica
PMMA	Polimetilmetacrilato
GFET	Graphene Field Effect Transistor
CNP	Charge Neutral Point
nano-FTIR	nanoscale Fourier transform infrared spectroscopy Transistor).

Sumário

1	INTRODUÇÃO	29
2	O GRAFENO	33
2.1	Estrutura cristalina do grafeno	34
2.2	Estrutura eletrônica	36
2.3	Obtenção do grafeno	37
2.4	Propriedades mecânicas	39
2.5	Rugas, ondulações e dobras	41
3	FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	45
3.1	Produção do grafeno	45
3.2	Transferência do grafeno para as plataformas	47
3.3	Arquitetura e fabricação do dispositivo (Microfluídico)	49
3.4	Arquitetura dos dispositivos com microburacos	54
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	57
4.1	Medidas elétricas utilizando <i>back gate</i>	57
4.1.1	Interface Metal-Líquido e Comprimento de Debye	61
4.1.2	<i>Gate</i> eletroquímico	63
4.2	Sistema de medidas elétricas	65
4.3	Nanoespectroscopia de infravermelho síncrotron	66
4.3.1	Princípio de funcionamento	67
4.4	Espectroscopia Raman	75
4.4.1	Teoria clássica do Efeito Raman	76
4.4.2	Teoria quântica do Efeito Raman	77
4.4.3	Espectro Raman no grafeno	78
5	RESULTADOS	81
5.1	Sensor eletromecânico de água usando grafeno: o <i>Wetristor</i>	82
5.1.1	<i>Gate</i> eletroquímico	86
5.1.2	Resposta elétrica da membrana de grafeno na presença da água	89

5.1.3	Espectroscopia Raman	93
5.2	Nanoespectroscopia de infravermelho síncrotron em um <i>chip</i>	99
5.2.1	Plataforma de microburacos	102
5.2.2	SINS na plataforma de microfluídica	106
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	109
6.1	Sensor eletromecânico de água usando grafeno: o <i>Wetristor</i>	109
6.2	Nanoespectroscopia de infravermelho síncrotron em um <i>chip</i>	110
6.3	Considerações finais	110
	REFERÊNCIAS	113

1 Introdução

A miniaturização de dispositivos tecnológicos que permitam análises químicas, biológicas, *in situ*, de forma rápida e precisa é um anseio de toda a sociedade, principalmente da comunidade médica e da indústria farmacêutica. Em geral, análises químicas e biológicas requerem o uso de técnicas diferentes, como: Espectroscopia de massa [21], cromatografia [22], fotometria de chama [23], entre outros. Essas técnicas necessitam de tempo para serem realizadas, o que pode, por exemplo, atrasar diagnósticos e tratamentos de enfermidades. Um dos desafios no desenvolvimento de novos dispositivos para análises químicas é a seleção de materiais e arquiteturas que permitam usar o maior número de técnicas de caracterização possíveis de forma rápida e precisa [24].

A busca por novos materiais para o desenvolvimento de novas técnicas de caracterização têm sido um importante ramo da ciência e vêm atraindo bastante atenção de pesquisadores de diversas áreas. A incorporação de materiais 2D às técnicas de caracterização biológicas e químicas tem permitido a inovação no campo dos sensores, desenvolvendo versões mais modernas dos clássicos ISFET (do inglês *Ion-Selective Field-Effect Transistor*).

Os novos sensores usando por exemplo o grafeno, um cristal 2D (uma folha de espessura atômica), exibem uma sensibilidade que chegam a 100 fM [3, 25, 26]. Em sensores a base de grafeno, esse ótimo desempenho se deve ao fato deste material colecionar propriedades únicas, por exemplo a alta estabilidade química, transparência, condutividade elétrica, flexibilidade e composição única de átomos de carbono, todos expostos ao ambiente externo. Essas características fazem do grafeno um material promissor no cenário dos dispositivos sensores e no estudo de interfaces [27].

Esta integração do grafeno às técnicas de caracterizações de elementos biológicos e químicos, ressalta outro assunto pouco investigado: Interface 2D/líquido. Este é um problema fundamental para aplicação de materiais 2D em sistemas líquidos. Interfaces sólido/líquido estão envolvidas em processos industriais e biológicos [28, 29]. Na indústria, por exemplo, a limpeza de superfícies empregando surfactantes, a formação de filmes através do fenômeno de auto-organização, quaisquer processos envolvendo reações eletroquímicas, catálise, entre outros. Na biologia, as células presentes nos organismos reconhecem o meio

ao qual está inserida através de estímulos captados por receptores nas suas membranas [30].

Além disto, a estrutura do grafeno pode ser modificada durante e após sua obtenção, adicionando defeitos estruturais através de métodos de baixo custo como a oxidação e redução por modificação química. Isto facilita a funcionalização e aprimora sua sensibilidade a certos átomos, moléculas ou compostos. Assim, o grafeno surge como um candidato promitente, sendo um elemento ativo nos dispositivos biossensores [31]. Contudo, essas características apresentadas pelo grafeno podem ser influenciadas pelo ambiente e pelo substrato no qual este material está depositado.

A. Newaz e K. Bolotin *et al.* mostraram que a mobilidade de carga no grafeno é ampliada quando este encontra-se em meios com alta constante dielétrica [32]. Régis Decker evidencia que o grafeno sobre BN (Nitreto de Boro) possui poucas rugas e menos regiões com densidades de cargas diferente de zero em comparação com o grafeno sobre o SiO₂ [33]. E, portanto, manipular o ambiente, variar os substratos ou até mesmo eliminar completamente o substrato suspendendo o grafeno, é uma estratégia para alcançar características desejáveis em dispositivos.

Além do substrato, a interface a qual o grafeno pertence também influencia nas propriedades deste material. A compreensão de como as propriedades elétricas do grafeno são afetadas pela interface com a água é crucial e crítica para alcançar o máximo potencial deste material em dispositivos elétricos, ópticos e mecânicos. De fato, vários trabalhos vêm lançando mão dessa estratégia e estão investigando as propriedades elétricas, mecânicas e conformacionais do grafeno como uma membrana suspensa. Alguns resultados utilizando essa membrana suspensa já foram relatados como: membranas impermeáveis a gases [34], mobilidade de carga acima de $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [35], possibilidade de estruturas 3D estáveis através de dobras do grafeno [36], *kirigami* [2] em grafeno, estudo de DNA por nanoporos no grafeno, e membranas transparentes para a investigação *in situ* e *in vivo* de estruturas vivas e proteínas, em líquido ou em gases densos, utilizando de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [37], veja Figura 1. Este último exemplo, devido à presença de um ambiente líquido sob o grafeno, evidencia a necessidade de uma compreensão da interação de líquido com o grafeno sem a presença de um substrato. No entanto, os comportamentos mecânico e elétrico do grafeno em ambientes líquidos, sem a presença de substratos, raramente foram abordados experimentalmente, estes concentram-se principalmente em estudos teóricos.

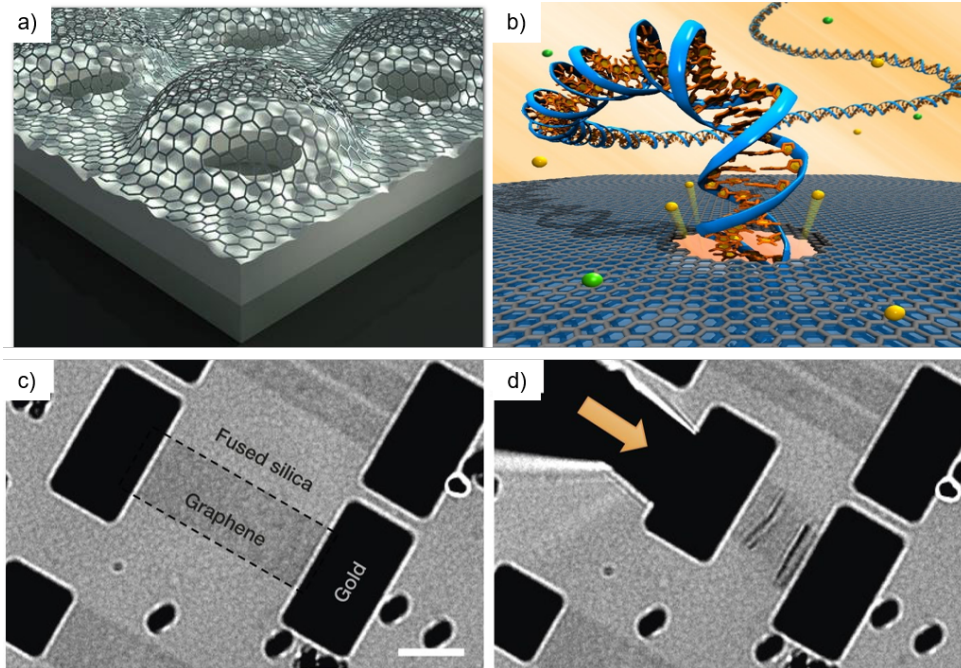


Figura 1 – Exemplos de aplicações do grafeno. a) Membrana impermeável. b) Sequenciamento de DNA. c) e d) Kirigami com grafeno. Imagens retiradas de [1] e de [2].

Esta é a principal abordagem e contribuição desta tese. Trabalhamos na confecção de membranas suspensas de grafeno sintetizado por deposição química na fase vapor (CVD - do inglês *Chemical Vapor Deposition*) em dispositivos que permitam estudar a interação do grafeno com líquidos sem a presença de substrato. Esses dispositivos chamamos de “Plataforma microfluídica” e “Plataforma de microburacos”.

Assim, primeiramente estudamos a resposta elétrica da membrana de grafeno em interação com a água na plataforma de microfluídica. Relatamos uma resposta eletromecânica induzida pela água no grafeno suspenso acima do canal microfluídico. A resistividade da membrana de grafeno diminui aproximadamente 25 % do valor inicial (sem água) após a injeção de água no canal, definindo um dispositivo sensível à presença da água (um *wetristor*). O mecanismo físico da operação do *wetristor* é investigado usando duas geometrias de membrana de grafeno, descobertas ou cobertas por uma tampa inerte e rígida (multicamadas de nitreto de boro ou filme de polimetilmetacrilato). Usamos a microscopia de força atômica e a espectroscopia Raman para indicar mudanças substanciais na morfologia das membranas de grafeno descobertas, enquanto as membranas cobertas não sofrem alterações no enchimento da água do canal. Concluindo que a mudança da resistividade

da membrana de grafeno é majoritariamente devido sua mudança conformacional.

Segundo, utilizamos a plataforma de microburacos para análise de biomoléculas em ambientes líquidos com espectroscopia de infravermelho realizada em nanoescala. Nesse segundo trabalho, a partir da interface grafeno/líquido, combinamos a técnica de microscopia de campo próximo por espalhamento de luz (s-SNOM do inglês *scattering-Scanning Near-Field Optical Microscopy*) com a radiação infravermelha síncrotron de banda ultralarga (*Synchrotron Infrared Nano-spectroscopy* - SINS) [13, 38] para alcançar a sensibilidade espectral em toda a faixa de infravermelho médio. Dessa maneira, demonstramos a viabilidade da nossa plataforma juntamente com a técnica SINS para obter a “impressão digital” infravermelha de fluidos, biológicos e químicos, tais como o Dimetil Sulfóxido (DMSO), Fosfato (KH_2PO_4) e ácido pirenobutanóico éster succinimidílico (PBSE). Além disso, demonstramos a nanoespectroscopia de fragmentos de albumina de soro humano (HSA) em água com uma visão clara das assinaturas espectrais de proteínas e suas estruturas secundárias através da resposta vibracional das bandas amidas I-II [39].

Esta tese está organizada em 6 capítulos. Este é o capítulo introdutório onde descrevemos a necessidade dos estudos realizados e suas implicações. No capítulo 2 apresentamos o grafeno (principal material utilizado neste trabalho) incluindo sua obtenção, sua estrutura cristalina, estrutura eletrônica e propriedade mecânica. No capítulo 3 é abordado o processo de fabricação dos dispositivos empregados que envolve a transferência do grafeno para os dispositivos e sua arquitetura. No capítulo 4 as técnicas experimentais utilizadas: SINS, espectroscopia Raman, *gate* eletroquímico e o sistema de medidas elétricas são apresentadas. No capítulo 5 os resultados obtidos são apresentados e discutidos. Os trabalhos explicitados nesta tese geraram dois artigos publicados em revista internacional: *Graphene Electromechanical Water Sensor: The wetristor* publicado na revista *Advanced Electronic Materials*, e o segundo trabalho *Synchrotron infrared nanospectroscopy on a graphene chip* publicado na revista *Lab on Chip*. Por fim, as conclusões e perspectivas dos resultados obtidos ao longo do doutorado são apresentados no capítulo 6.

2 O Grafeno

O átomo de carbono é o sexto elemento da tabela periódica, possuindo quatro elétrons na camada de valência, classificado como elemento da família do grupo IV ou, de acordo com a IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), grupo 14. Os elétrons de valência ocupam os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ [40], cujas funções de onda podem se combinar e formar um novo estado hibridizado sp^n [41,42]. Nos carbonos que compõem o grafeno ocorrem a hibridização sp^2 , que é a combinação do orbital $2s$ com o orbital $2p$. A Figura 2 ilustra a hibridização dos carbonos que constituem o grafeno: três orbitais do grafeno são hibridizados, formando um ângulo de 120° entre eles e apenas os orbitais p_z são mantidos inalterados e se posicionam perpendicularmente ao plano que contém os outros três orbitais.

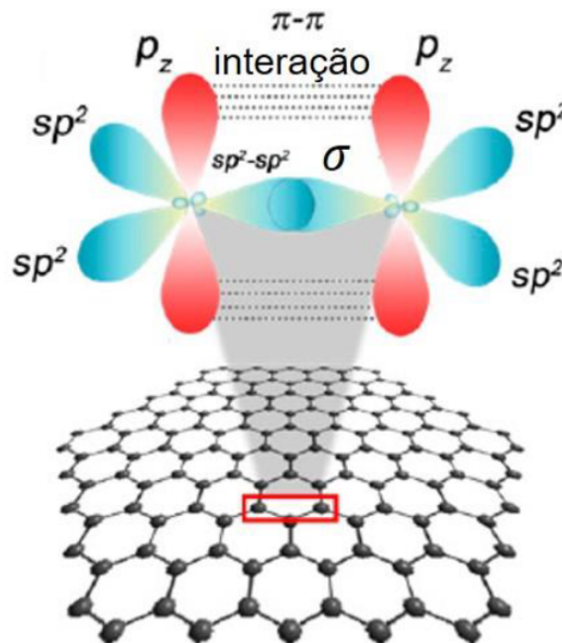


Figura 2 – Forma dos orbitais sp^2 (vermelho) que se posicionam em um ângulo de 120° entre si. Os orbitais sp^2 no plano se ligam aos orbitais sp^2 do carbono vizinho, formando a ligação σ . Os orbitais p_z fora do plano (amarelo) se ligam formando a ligação π . Imagem adaptada de [3].

Os estados sp^2 se ligam covalentemente com os orbitais, também sp^2 , dos átomos de carbono vizinhos, formando ligações σ . Tais ligações conferem estabilidade e rigidez

mecânicas ao grafeno, mas, devido ao fato de estarem fortemente ligados, estes elétrons pouco contribuem para as propriedades de transporte de carga. O orbital p_z permanece inalterado e o seu elétron forma uma ligação covalente delocalizada com átomos vizinhos, denominada ligação π , estes elétrons que são compartilhados pelos átomos são os que dão origem às propriedades elétricas do grafeno. Quando os átomos de carbonos se ligam covalentemente aos seus átomos vizinhos, através da ligação σ , o resultado é a formação de um cristal hexagonal, como ilustrado na Figura 3.

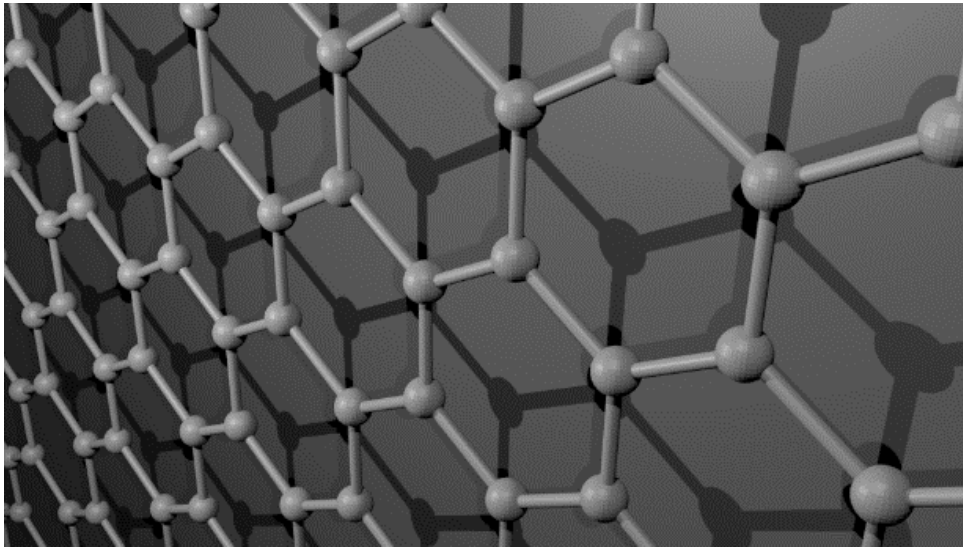


Figura 3 – Ilustração da estrutura cristalina grafeno, formando a rede hexagonal.

2.1 Estrutura cristalina do grafeno

O grafeno, como visto anteriormente, é um material composto por uma única camada de átomos de carbono arranjados em uma estrutura hexagonal e, portanto, é um material bidimensional. Essa estrutura é conhecida como favo de mel, exemplificada na Figura 4.

A rede hexagonal do grafeno, apesar de não ser uma rede de Bravais, pode ser descrita como uma sobreposição de duas redes de Bravais, triangulares, compostas por átomos não equivalentes, A e B, em sua base. Na Figura 4 b) é possível visualizar os átomos A e B.

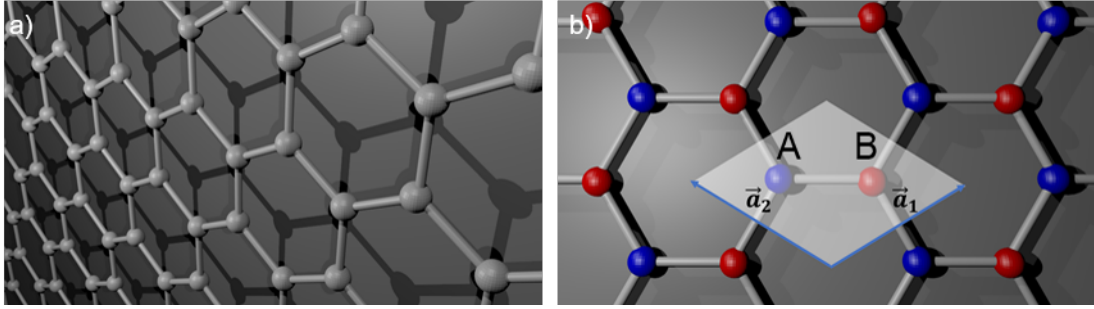


Figura 4 – Estrutura cristalina do grafeno. Estrutura cristalina formada por duas redes de Bravais triangulares, sub-rede A e sub-rede B. Explicitando a célula unitária, composta por dois átomos.

Dois vetores podem ser escolhidos como vetores unitários desta rede, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , escritos em coordenadas cartesianas como:

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

Com $a = \sqrt{3} a_{c-c}$ e a_{c-c} sendo a distância entre os dois átomos de carbonos mais próximos possuindo o valor de 0,142 nm [41].

A rede recíproca do grafeno tem seus vetores unitários, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , relacionados com os vetores da rede recíproca através da relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. Em coordenadas cartesianas b_1 e b_2 , ilustradas na Figura 5, são escritos como:

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

A Figura 5 destaca a primeira zona de Brillouin, e seus pontos de alta simetria K , Γ e M . Estes pontos de alta simetria, especialmente K , têm um papel importante na estrutura de bandas que será visto na seção seguinte.

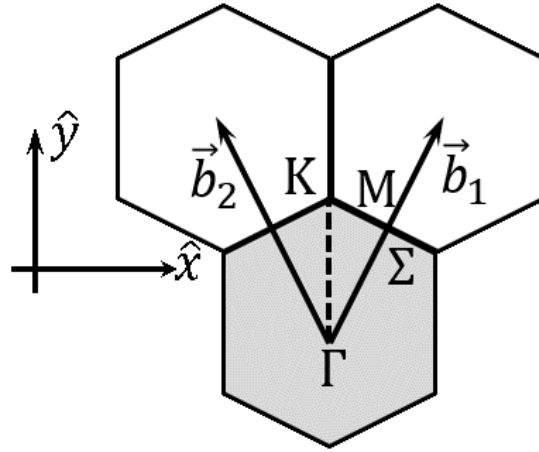


Figura 5 – Ilustração da rede recíproca, explicitando a primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria K, M, Σ e Γ .

2.2 Estrutura eletrônica

Como descrito anteriormente, os átomos de carbono no grafeno estão em um estado de hibridização sp^2 , realizando ligações σ no plano da folha e formando um ângulo de 120° entre si. Essas ligações proporcionam ao grafeno importantes características como rigidez e estabilidade mecânica, porém, elétrons nesse orbital, por estarem fortemente ligados ao átomo de carbono, não contribuem para as propriedades elétricas. O outro orbital $2p_z$, orbital π , é perpendicular ao plano do grafeno, possui um elétron mais fracamente ligado ao átomo de carbono e, portanto, pode se mover pela rede cristalina sendo facilmente excitados para níveis mais energéticos. Podemos utilizar o método de Ligações-Fortes (*Tight-Binding*) para obter a relação de dispersão dos elétrons π , uma vez que estes estão suficientemente ligados ao átomo. Nesse método, utiliza-se como base das funções de Bloch os orbitais atômicos p_z dos átomos não equivalentes A e B. Através destes cálculos obtém-se a seguinte relação de dispersão das bandas de energia formadas pelos elétrons do orbital π [43]:

$$E_{\pm} - \varepsilon_{2pz} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\sqrt{3} \frac{ak_x}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right)}, \quad (2.3)$$

em que t é o elemento de matriz de transferência ($t \approx 2,8V$) [43], os sinais $+$ e $-$ geram os valores da banda π e π^* , banda de valência e condução respectivamente e ε_{2pz} é a energia do orbital $2p_z$. A curva de dispersão de energia dada pela Eq. 2.3 pode ser vista na Figura 6.

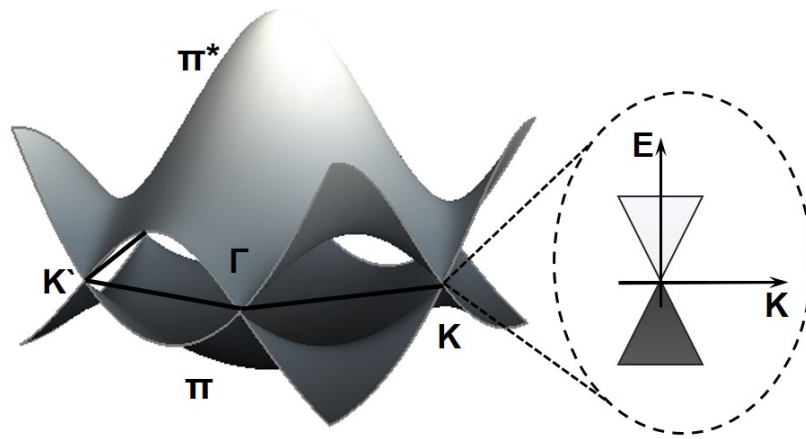


Figura 6 – Estrutura de banda do grafeno, banda de valência π e condução π^* , se tocam nos pontos de alta-simetria K. As bandas de energia são cônicas próximas ao nível de Fermi.

Note que as bandas, de condução e de valência, se tocam nos pontos de alta simetria K. Portanto, o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo, ou seja, não possui banda proibida e nesse ponto K (quando a temperatura é 0 Kelvin) passa o nível de Fermi [41]. Realizando uma expansão na relação de dispersão, Eq. 2.3, em torno destes pontos, obtemos uma relação linear [43, 44]:

$$E_{\pm} \approx \hbar k v_F . \quad (2.4)$$

Sendo $v_F = 10^6$ m/s a velocidade de Fermi. Assim, vemos que nos pontos K a relação de dispersão é aproximadamente linear. Essa aproximação é válida apenas para energias menores que 1.0 eV [45]. A relação de dispersão é ilustrada na Figura 6. Os pontos K são conhecidos como pontos de Dirac, ou pontos de neutralidade de carga (CNP - do inglês *Charge Neutrality Point*), devido a semelhança da equação de dispersão de energia com a equação de energia relativística, $E = pc$ proposta por Dirac, para partículas relativísticas em que a massa é exatamente igual a zero. Deste modo é possível mapear problemas em torno do ponto K em problemas de partículas de massa nula.

2.3 Obtenção do grafeno

O grafeno pode ser obtido a partir de diferentes métodos, atualmente os mais comuns são: Deposição química na fase vapor [46], esfoliação química na fase líquida [47],

esfoliação micromecânica a partir do grafite [48] e crescimento epitaxial [5].

A esfoliação micromecânica é o método mais simples utilizado. Consiste em utilizar uma fita adesiva contendo um floco de grafite de alta pureza, realiza-se o movimento de abrir e fechar a fita, de tal maneira que camadas do floco são esfoliadas. A Figura 7 contém uma fotografia que ilustra o processo de esfoliação. Após a esfoliação, gruda-se a fita adesiva em um substrato de Silício com uma camada de óxido de silício e, devido a maior afinidade, a folha de grafeno, ou grafite de poucas camadas, é transferida para o substrato.

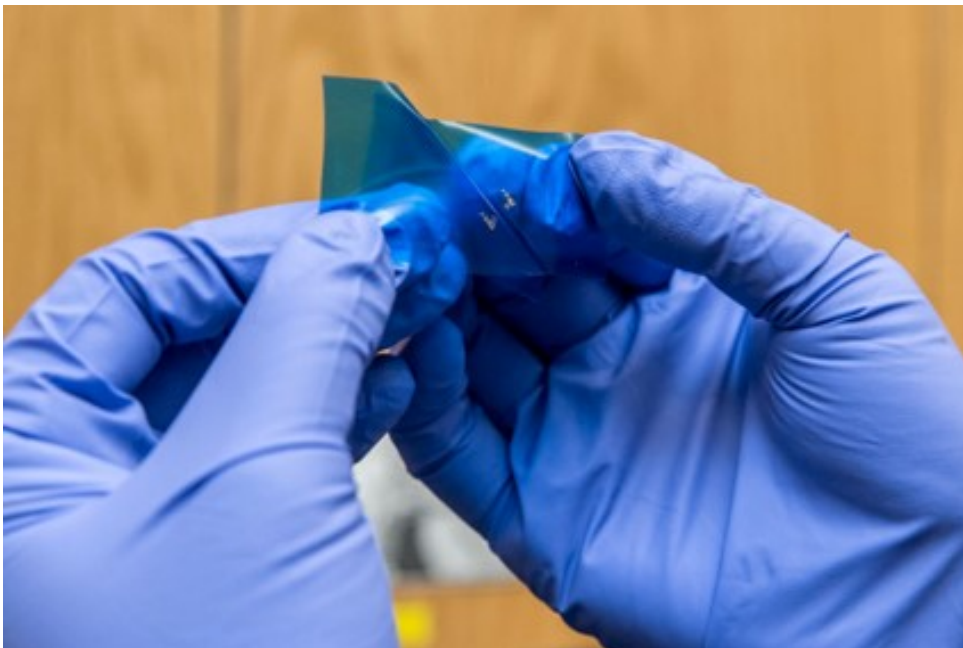


Figura 7 – Processo de esfoliação de um floco de grafite. Foto retirada de [4].

Após a esfoliação, a detecção do grafeno pode ser realizada através de um microscópio óptico devido a diferença de contraste entre a amostra e o substrato [49]. Apesar desse método proporcionar grafeno de melhor qualidade em termos estruturais, sendo um dos métodos mais utilizados em pesquisa de base, ainda não é possível obter grafeno de grandes áreas ou formatos desejados, inviabilizando sua utilização em larga escala ou em processos industriais.

A esfoliação química na fase líquida consiste em reduzir ou remover as interações químicas *stacking* $\pi - \pi$ (interações intermoleculares do tipo empilhamento) entre as camadas do grafeno. Como resultado dessa remoção, folhas de óxido de grafeno (GO) são produzidas e posteriormente são reduzidas para formar folhas de grafeno. Essa é uma

técnica versátil por usar agentes químicos de fácil obtenção tais como cloreto de potássio, ácidos nítricos e sulfúrico ressaltando também um caráter de aplicação industrial.

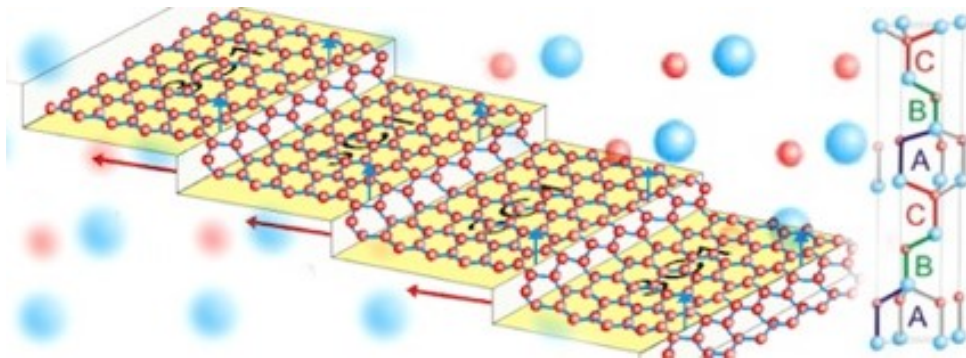


Figura 8 – Crescimento do grafeno através do crescimento epitaxial utilizando-se o carbeto de silício. Figura retirada de [5].

No crescimento epitaxial, esquematizado na Figura 8, utiliza-se o carbeto de silício (SiC) como a superfície fonte de carbono. Nesse método a amostra de SiC é colocada dentro de um forno a elevadas temperaturas ($\sim 1300^{\circ}\text{C}$), a pressão atmosférica e em ambiente contendo argônio. Assim ocorre a sublimação do silício do substrato e o carbono remanescente se liga ao carbono vizinho formando o grafeno. Esse método apresenta bons resultados de reprodutibilidade e além disso o silício remanescente pode ser utilizado como o substrato final [50].

O método de síntese do grafeno CVD utiliza uma superfície metálica (metal de transição que atua como catalisador), como substrato de crescimento, juntamente com uma mistura de gases dentro de um tubo de quartzo que é posicionado dentro de um forno. O crescimento é realizado em atmosfera de argônio e/ou hidrogênio, podendo ser realizado em vácuo [51] ou em pressão atmosférica [52]. Este método é descrito detalhadamente mais a adiante na seção 3.1 do Capítulo 3.

2.4 Propriedades mecânicas

Em geral, as características da rede cristalina e seus defeitos estruturais como deslocamento das ligações e fronteiras de grãos, controlam as propriedades mecânicas de um sólido cristalino [53, 54]. Os defeitos estruturais estão sempre presentes nos sólidos em macroescala e, portanto, sua influência nas propriedades mecânicas é inevitável. Porém, nos sólidos em nanoescala, devido à baixa densidade de defeitos, esses efeitos podem

estar ausentes. Devido aos efeitos de nanoescala, e superfície, esses sólidos podem exibir resistência superior a de seu valor em macroescala [55].

Assim sendo, o grafeno apresenta surpreendentes propriedades mecânicas como: alta flexibilidade, adaptando-se a diferentes substratos e elevado módulo de Young na ordem de TPa [56].

Uma medida direta das propriedades mecânicas do grafeno foi relatada pela primeira vez por Lee *et al.* [56], por indentação de membranas de grafeno suspensa utilizando um microscópio de força atômica (AFM), ilustrado na Figura 9. O comportamento força-deslocamento de indentação foi interpretado como resultado das propriedades elásticas não lineares do grafeno, com um módulo de Young de 340 N/m e uma rigidez elástica de terceira ordem de 690 N/m no regime não linear.

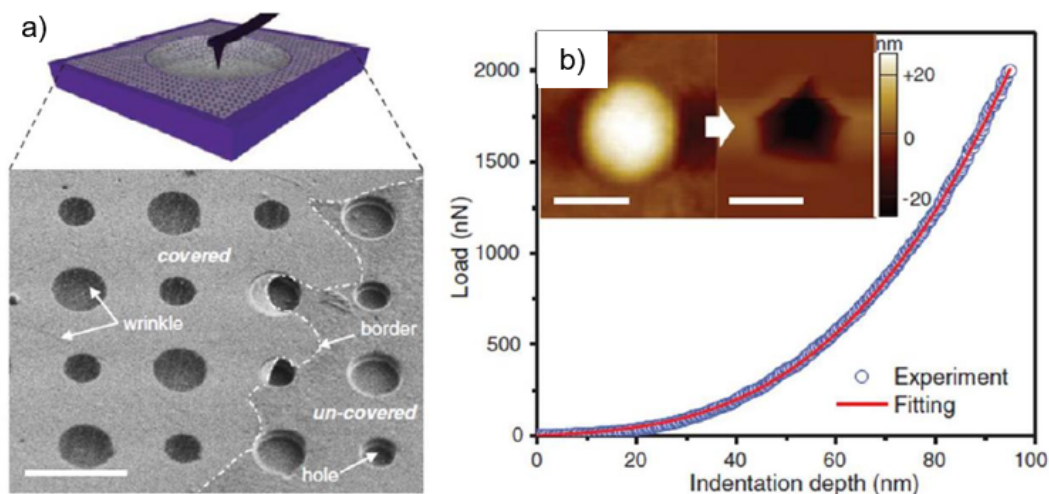


Figura 9 – Esquema de medidas de nanoindentação. Curva de força do filme de grafeno: os dados são os pontos abertos e a linha vermelha é um ajuste de curva. No *inset* vemos a topografia medida por AFM para um filme de grafeno suspenso antes e depois da ocorrência de uma fratura. Imagem retirada de [6].

Experimentos similares por indentação de AFM foram posteriormente conduzidos para estudar as propriedades mecânicas de filmes de grafeno policristalino com diferentes tamanhos de grão de grafeno CVD. A partir desse estudo, demonstrou-se que a rigidez do grafeno CVD é idêntico ao grafeno puro se as etapas de pós-processamento evitarem ondulações ou rugas. Um estudo paralelo mostrou que a presença de ondulações fora do plano reduziria efetivamente a rigidez no plano do grafeno [57]. Evidentemente, o método de indentação AFM é aplicável para outros materiais 2D além do grafeno, como MoS₂ [58]

e h-BN [59].

Um resultado bastante surpreendente foi relatado por López Polin *et al.* [60], que realizaram um experimento similar ao de nanoindentação baseadas em AFM. Esse estudo obteve um módulo de Young 2D muito maior (até 700 N/m) do grafeno após a introdução de uma densidade controlada de defeitos por irradiação. Os autores atribuíram o aumento do módulo de elasticidade aos efeitos das flutuações térmicas e uma dependência com a tensão associada. No entanto, uma análise detalhada por Los *et al.* [61], baseado em mecânica estatística, descobriu que, embora o módulo Young do grafeno pudesse aumentar significativamente com a redução de ondulações, os valores máximos não excederiam o valor fundamental (~ 340 N/m) no limite de uma membrana de grafeno perfeitamente plana. Outra explicação do módulo elástico surpreendentemente alto foi oferecida por Shong e Xu [62], que consideraram o efeito geométrico devido à expansão aérea das membranas de grafeno com defeitos. Embora não totalmente resolvidos, os resultados contra-intuitivos sugerem algumas incertezas nas experiências de indentação.

2.5 Rugas, ondulações e dobras

Ao contrário do que muitos pensam, o grafeno, mesmo que suspenso, não é completamente plano. O grafeno possui rugosidades que podem ser categorizadas como ondulações periódicas, rugas e dobras [7, 63].

A origem das rugas no grafeno ainda não é totalmente compreendida. As rugas são, geralmente, consideradas como resultado da compressão durante a etapa de resfriamento, causada pela diferença coeficientes de expansão térmica entre grafeno e metais, durante o crescimento do grafeno discutido na seção 2.3. As rugas também são oriundas das técnicas de transferência, amplamente utilizada [64], do grafeno para os substratos, além disto, existe uma forte correlação entre a morfologia da superfície do substrato de crescimento e a determinação da densidade final das rugas do grafeno transferido. Shikai Deng e Vikas Berry [7] mostraram que essas ondulações possuem perfis senoidais com um deslocamento fora do plano. Já as rugas são aleatórias e possuem uma razão de aspecto alta, com largura de 1 nm a dezenas de nanômetros, altura abaixo dos 15 nm e comprimento acima de 10 nm, Figura 10 a). Por outro lado, as dobras são deformidades densas que ocorrem isotropicamente (ordenadas ou desordenadas) em duas ou três dimensões (semelhante ao

papel amassado), Figura 10 b).

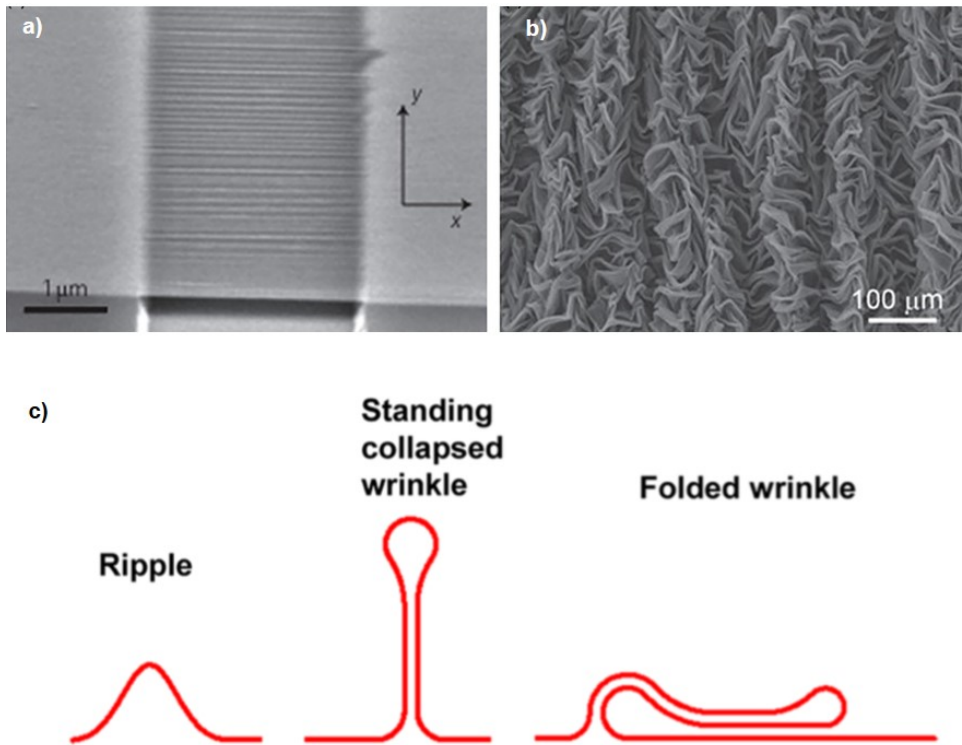


Figura 10 – a) Ondulações e rugas. b) Grafeno amassado. Imagens retiradas e adaptadas de [7]. c) Ilustração esquemática de três classes de rugas de grafeno: ondulação simples (*ripple*); rugas em pé (*standing collapsed wrinkle*) e rugas dobradas (*folded wrinkle*), imagem adaptada de [8].

Katsnelson e Geim propuseram que as ondulações poderiam ser uma fonte de espalhamento de elétrons na membrana de grafeno e, portanto, afetam seu transporte elétrico [65]. Este fenômeno posteriormente foi observado experimentalmente [8,66]. Castro *et al.* também relataram o efeito de oscilações de fônons flexurais do grafeno suspenso na condutividade [67]. Eles previram que o aumento de resistividade devido a esses fônons deveria aumentar como T^2 , onde T é a temperatura, confirmando as previsões anteriores de Katsnelson e Geim. Além disso previram que este efeito deveria ser fortemente reduzido pela tensão aplicada: por exemplo, um aumento da tensão de zero a 0,1% a 300 K reduziria, dentro de sua abordagem teórica, a resistividade induzida pelo fônon flexural por um fator de trinta. Zhu *et al.* estudaram a influência da presença de rugas estáticas na resistividade do grafeno [8]. Eles concluíram que a resistividade é quase independente da morfologia das rugas, Figura 10 (c), com a resistência de cada ruga calculada em cerca de $\sim 200 \Omega/\mu\text{m}$. Essas rugas geralmente são resultado do crescimento do grafeno por CVD e da corrosão

do cobre e também podem ser vistas em amostras de grafeno em SiO₂ como mostrado na Figura 11.

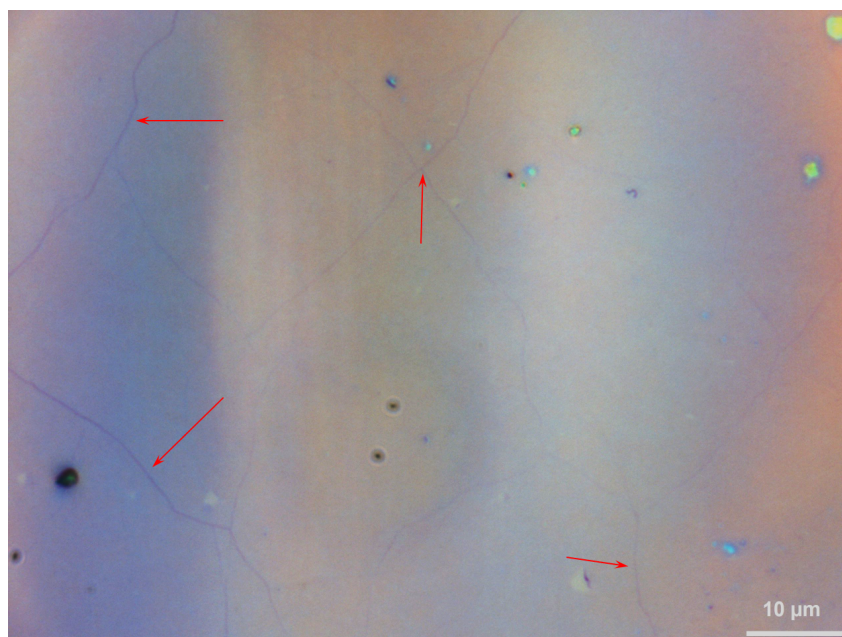


Figura 11 – Imagens ópticas do grafeno transferido para o substrato de SiO₂ com destaque para as rugas e dobras.

Portanto, uma compreensão da implicação das rugas e dobras nas propriedades elétricas e mecânicas do grafeno é de grande importância para a aplicação do grafeno em dispositivos eletrônicos e biossensores.

3 Fabricação dos dispositivos

3.1 Produção do grafeno

O método utilizado neste trabalho para a obtenção do grafeno é o CVD. Esse método é relativamente acessível para diferentes laboratórios, reprodutível e produz grafeno em grandes áreas. Nesse processo de síntese, é utilizado uma folha de cobre como o substrato de crescimento. O cobre é um metal de transição que serve como um catalisador do processo de decomposição do gás hidrocarboneto, neste caso o metano (CH_4).

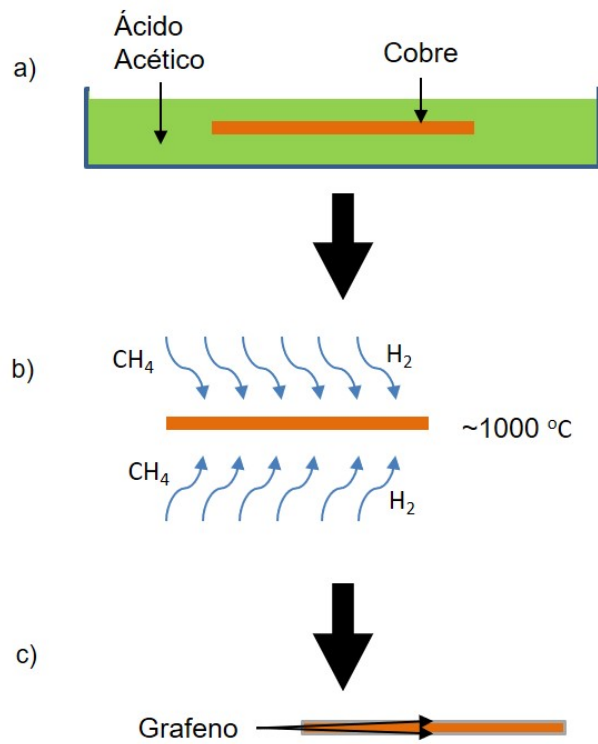


Figura 12 – Fluxograma crescimento. a) Preparação da folha de cobre em banho de ácido acético. b) Mistura de hidrogênio (H_2), metano (CH_4) e folha de cobre à $1000\text{ }^\circ\text{C}$. c) Ao fim o cobre possui um grafeno em ambas as faces.

A primeira etapa consiste em preparar a folha de cobre que serve como substrato para o crescimento do grafeno. O cobre é recortado, de um rolo de cobre policristalino de alta pureza, nas dimensões $(10 \times 10)\text{ cm}^2$ e colocado em banho de ácido acético (CH_3COOH) por 10 minutos para a remoção do óxido de cobre nativo da superfície da folha, Figura 12

a). Em seguida, a folha de cobre passa por um banho de água DI, depois seca com jato de nitrogênio (N_2) e introduzida no sistema de crescimento, no centro do tubo de quartzo.

O sistema de crescimento, ilustrado na Figura 13, é composto por controladores de fluxo de gases, um forno que pode chegar à temperatura acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ com o suporte para o tubo de quartzo, e uma bomba de vácuo.

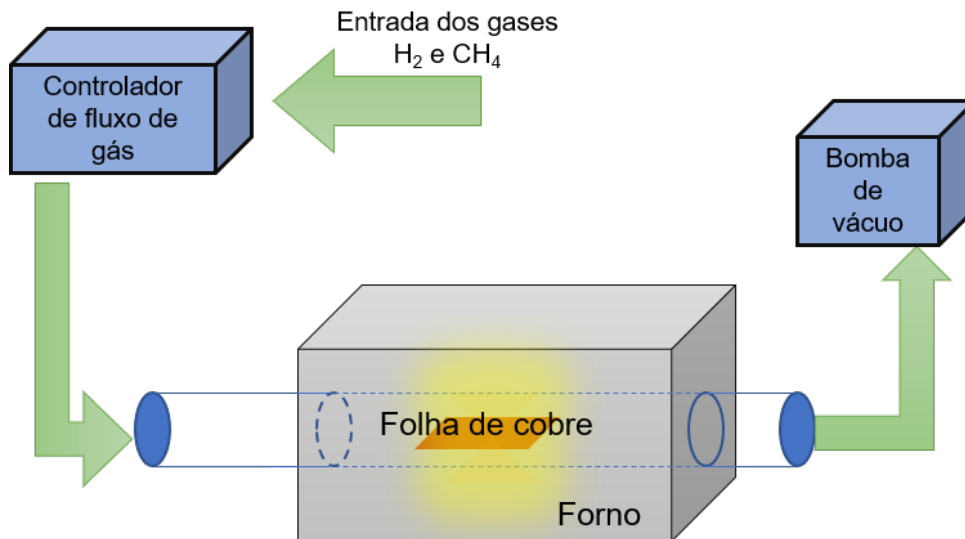


Figura 13 – Ilustração de um sistema típico de CVD. Ilustramos suas partes mais importantes: controladores de gás, forno que pode chegar à temperatura acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ tubo de quartzo e bomba de vácuo.

Feito isso, uma mistura de hidrogênio (H_2) e metano (CH_4) é inserida no interior do tubo (Figura 12 b)) com a bomba de vácuo e controladores de fluxo (MFC), controlando a pressão, a temperatura do forno e o fluxo de gases como indicado na Tabela 1:

Tabela 1 – Protocolo de crescimento do grafeno

	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (min)	GÁS	Fluxo (sccm)	Pressão (mTorr)
Aquecimento	Ambiente \rightarrow 1000	25	H_2	~ 68	760
Recozimento	1000	40	H_2	~ 68	760
Crescimento	1000	150	H_2 e CH_4	~ 33 e 16	333
Resfriamento	1000 \rightarrow ambiente	-	H_2 e CH_4	~ 33 e 16	333

Nesse processo de síntese os átomos de carbono são absorvidos pela superfície do metal e posteriormente, na etapa de resfriamento, quando a solubilidade do carbono no

metal decresce, os átomos de carbono são expelidos pelo cobre e formam o grafeno (Figura 12 c)).

Utilizando esse protocolo, obtemos filmes completos de monocamadas de grafeno. Na Figura 14 a) exibimos uma imagem de microscopia óptica de um crescimento parcial de grafeno no cobre. Na Figura 14 b) uma imagem de MEV de um crescimento/filme completo.

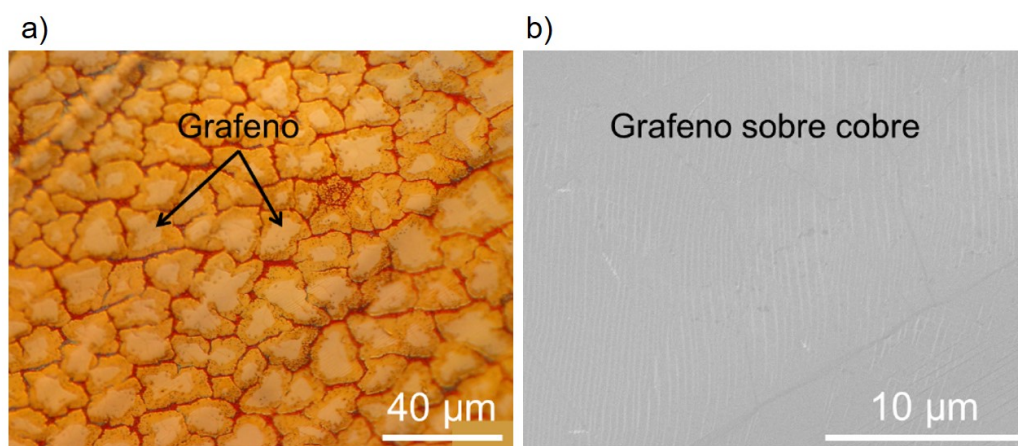


Figura 14 – a) Imagem de microscopia óptica de um crescimento parcial do grafeno para avaliar o tamanho dos domínios do mesmo. b) Imagem de MEV de um crescimento/filme completo. Imagem obtida de [9].

3.2 Transferência do grafeno para as plataformas

Após a síntese do grafeno por CVD, a folha de cobre oriunda do crescimento possui grafeno em ambas as faces. É necessário transferir o grafeno de uma das faces da folha de cobre para a plataforma de microflídica ou para a plataforma de microburacos. Para esse procedimento, é usado um método de transferência eletroquímica, bem estabelecido na literatura [68,69].

Nesse método, é necessário realizar um *etching* de uma das faces da folha de cobre (para remoção do grafeno), utilizando uma solução de ácido nítrico (HNO_3) na proporção de 1/3 em água. Na outra face (que contém o grafeno que é utilizado), é depositado um filme ($\approx 1.2 \mu\text{m}$) de polimetilmetacrilato (PMMA), essa cobertura é necessária para a proteção do grafeno e para dar sustentação mecânica na próxima etapa. A Figura 15 ilustra esta etapa.

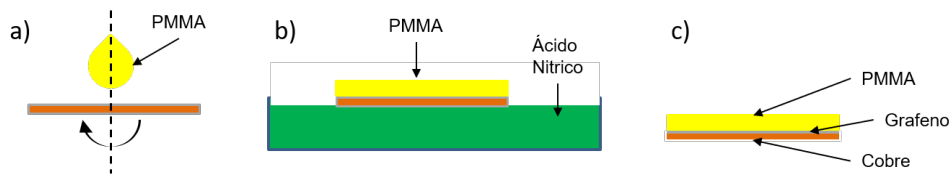


Figura 15 – *Etching* de uma das faces do cobre. a) Proteção do grafeno de uma das faces com PMMA. b) O grafeno da outra face do cobre é exposto ao ácido nítrico, que consome o grafeno. c) Conjunto final composto por PMMA, grafeno e cobre.

Com o grafeno em apenas uma das faces do cobre, o conjunto cobre/grafeno/PMMA é recortado no tamanho desejado do grafeno, e esse conjunto é utilizado como o anodo em uma célula eletroquímica, cujo o eletrólito é composto por Hidróxido de Sódio (NaOH) 0.1 mols L^{-1} . Enquanto isso, um eletrodo de platina é utilizado como catodo [69]. Essa configuração é ilustrada na Figura 16. Assim, aplica-se uma tensão de 20 volts DC e, lentamente, faz-se com que o cobre comece a imergir na solução. À medida em que o cobre afunda na solução, microbolhas se formam na interface cobre/grafeno fazendo com que a película PMMA + grafeno “descole” do cobre até que, por fim, esta fique flutuando no líquido.

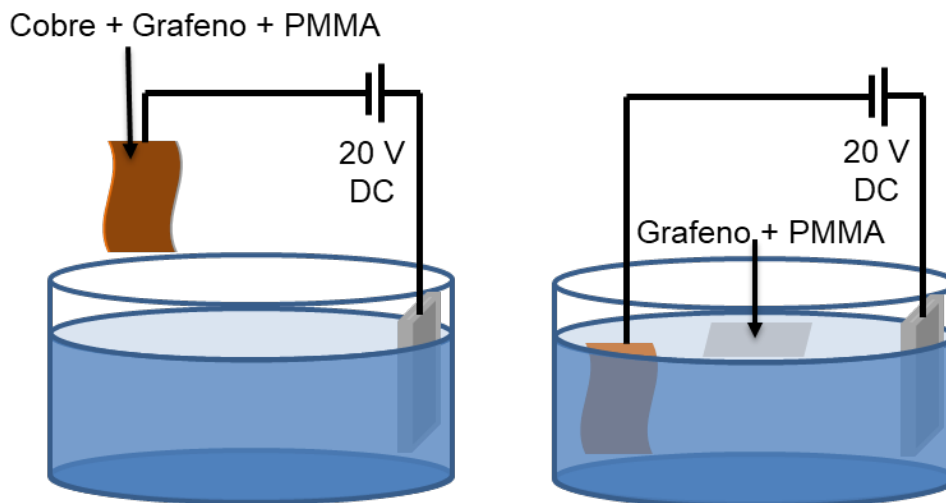


Figura 16 – Transferência eletroquímica. Microbolhas se formam na interface cobre/grafeno fazendo com que a película PMMA + grafeno “descole” do cobre até que, por fim, este fique boiando na solução.

Para remover impurezas e contaminações de sais e cobre, a película é “pescada” e transferida sucessivamente para 3 recipientes com água DI. Por fim, a película é novamente

“pescada” com a plataforma contendo os canais de microfluídica ou com os microburacos, como indicado na Figura 17 a). Para uma melhor adesão do grafeno na plataforma de microfluídica, é realizada previamente um plasma de oxigênio no *chip*. Após o conjunto secar (aproximadamente 3 horas após a transferência) o substrato é aquecido até 130 °C por 15 minutos utilizando uma chapa aquecedora, Figura 17 b). Esse processo remove possíveis moléculas de água entre o nitreto de silício e o grafeno, além disto, faz com que o grafeno tenha uma melhor aderência no nitreto de silício. Este substrato foi escolhido devido às etapas de corrosão do silício abaixo, que será discutido mais adiante.

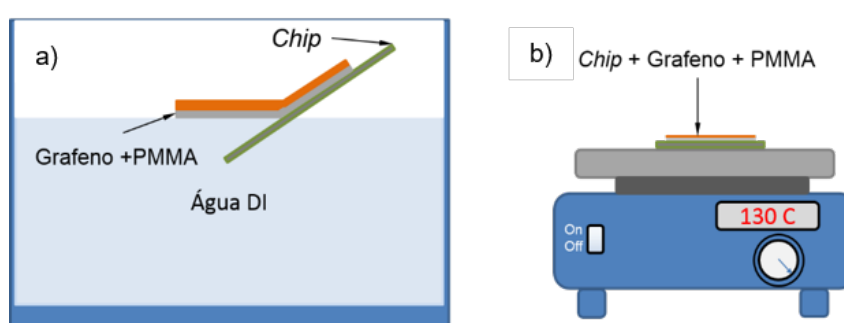


Figura 17 – a) Pesca do grafeno utilizando o dispositivo desejado. b) O dispositivo de microcanal é aquecido até 130 °C utilizando a chapa aquecedora.

3.3 Arquitetura e fabricação do dispositivo (Microfluídico)

A plataforma de microfluídica utilizada foi desenvolvida pela Dra. Ive Silvestre durante seu doutorado sanduíche, em Cornell [10]. Este dispositivo integra o grafeno à canais de microfluídica “enterrados”, que permitem a passagem de líquidos sob o grafeno suspenso.

Esta arquitetura possibilita a produção em série de membranas de grafeno suspensas, eletricamente contatadas a uma fonte e um dreno fabricadas em Cromo e Ouro (Cr/Au), onde é possível estabelecer uma corrente elétrica e ao mesmo tempo permite a interação desta membrana com diferentes líquidos, capazes de fluir pelo microcanal durante a medida elétrica, topográfica ou óptica. A Figura 18 apresenta a arquitetura e uma fotografia de uma janela do dispositivo com grafeno suspenso.

O dispositivo é confeccionado em substrato de 300 nm de nitreto de silício (Si_3N_4) crescido sobre substrato de silício. O processo de fabricação consiste em diferentes etapas

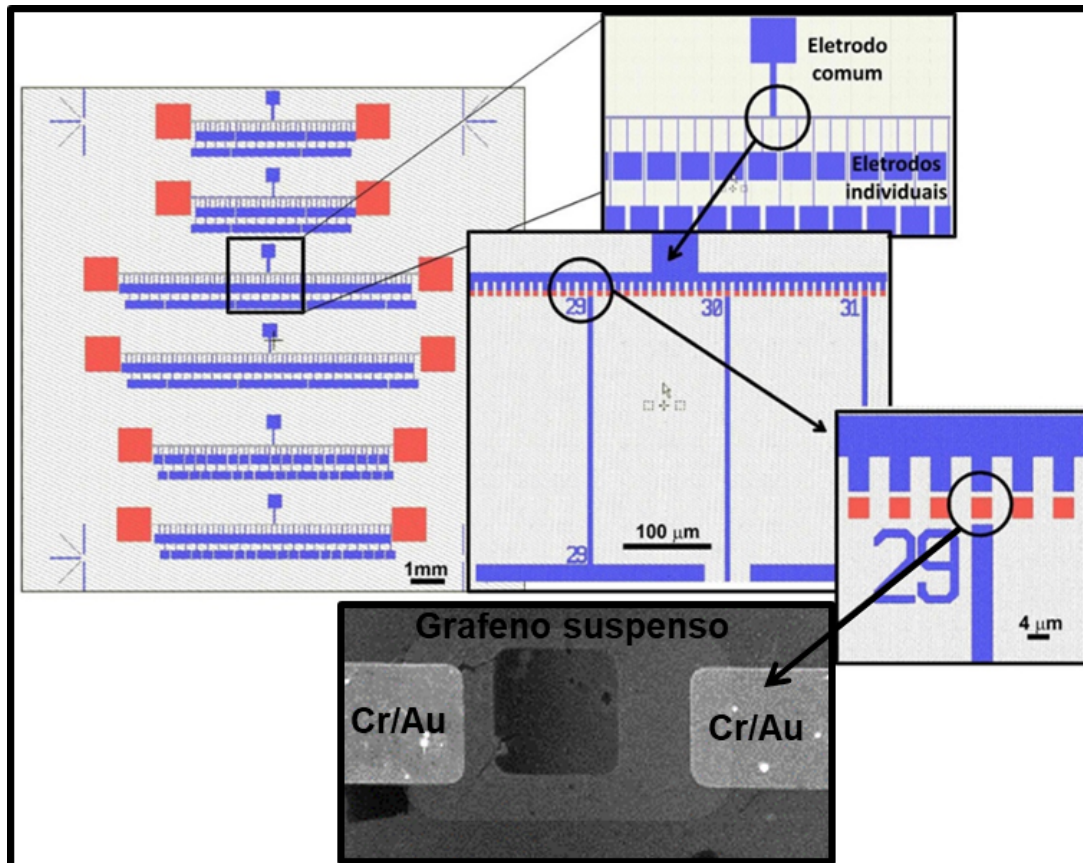


Figura 18 – Arquitetura do dispositivo microfluídico. Imagem MEV da região da janela com o grafeno suspenso. Em azul: máscara que ilustra a segunda etapa de litografia óptica utilizada para a produção dos contatos metálicos da plataforma. A máscara deve estar alinhada com a máscara em alaranjado que corresponde às janelas para suspensão de grafeno. Imagem retirada de [10].

de litografia óptica intercaladas com outros processos que serão descrito mais a frente. A Figura 20 ilustra o processo de fabricação do dispositivo de forma resumida.

Na primeira etapa (a), são definidos os contatos metálicos, usando litografia, que em seguida são depositados, por evaporação térmica (1 nm de Cr e 30 nm de Au). Na segunda etapa de fotolitografia (b), são criadas as janelas quadradas de acesso ao canal onde o grafeno fica suspenso, e as janelas de *inlet* e *outlet* por onde introduzimos o líquido no canal. Com as janelas prontas, o chip passa por um processo de *etching* com um plasma de Hexafluoreto de Enxofre (SF_6) e Argônio (Ar) e submetido a este plasma, o nitreto de silício é consumido. O resultado deste processo é a exposição do silício nessas regiões, (c). A abertura do canal abaixo destas janelas, etapa (d), é realizada mergulhando o chip em uma solução de hidróxido de potássio (KOH), 0.1 M a 90 °C, por aproximadamente 3 horas, para que o canal tenha 20 μm de largura. Esta solução promove a corrosão anisotrópica

do silício em taxas bem conhecidas e controladas [70].

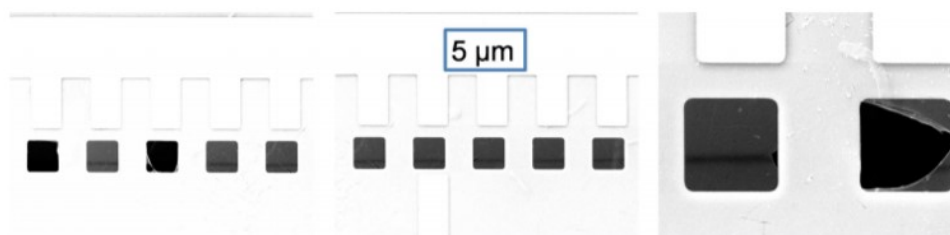


Figura 19 – Imagem de SEM como esta foi utilizada para obter a estatística de membranas de grafeno suspenso íntegras. [11]

Após a criação do canal (discutido mais adiante) o grafeno é transferido para o *chip* utilizando a transferência eletroquímica já discutida previamente. O processo de transferência, apesar de ser um método reprodutivo, não garante 100% das janelas íntegras, ou seja, uma parte das membranas se rompem. Gustavo A. Ferrari, em sua dissertação de mestrado [11], realizou um levantamento estatístico, utilizando imagens de SEM, a respeito da quantidade de membranas de grafeno íntegras após o processo de transferência, veja Figura 19. O resultado obtido por ele é que aproximadamente apenas 45% das janelas permanecem íntegras. Este dado evidencia a dificuldade experimental enfrentada neste trabalho.

Nas plataformas nas quais o h-BN está sobre grafeno, é utilizado um sistema de transferência e empilhamento de nano estruturas. Esse sistema é composto por um microscópio óptico, uma câmera CCD, três micromanipuladores (xyz) e um estágio com aquecedor. O processo é ilustrado na Figura 21.

No estágio com aquecedor é posicionada a plataforma para qual o h-BN é transferido, Figura 21 a). A lâmina de vidro contém uma membrana que sustenta o h-BN que é transferido para a plataforma. Esta membrana é composta por polidimetilsiloxano (PDMS), e fita adesiva de metacrilato de metila (MMA), Figura 21 b) e c). O PDMS é apenas um substrato de suporte, e precisamos da fita para aderir o MMA ao PDMS.

A membrana é examinada em busca floco de h-BN. Em seguida, a membrana é colocada na configuração de transferência e alinhamos o floco da membrana com a janela dispositivo que está no aquecedor, com o auxílio do micromanipulador (xyz).

Aproxima-se a lâmina e o dispositivo, e após eles se tocarem, aquece o dispositivo até 135 °C, para que o floco na membrana se transfira para o dispositivo. Para remover o

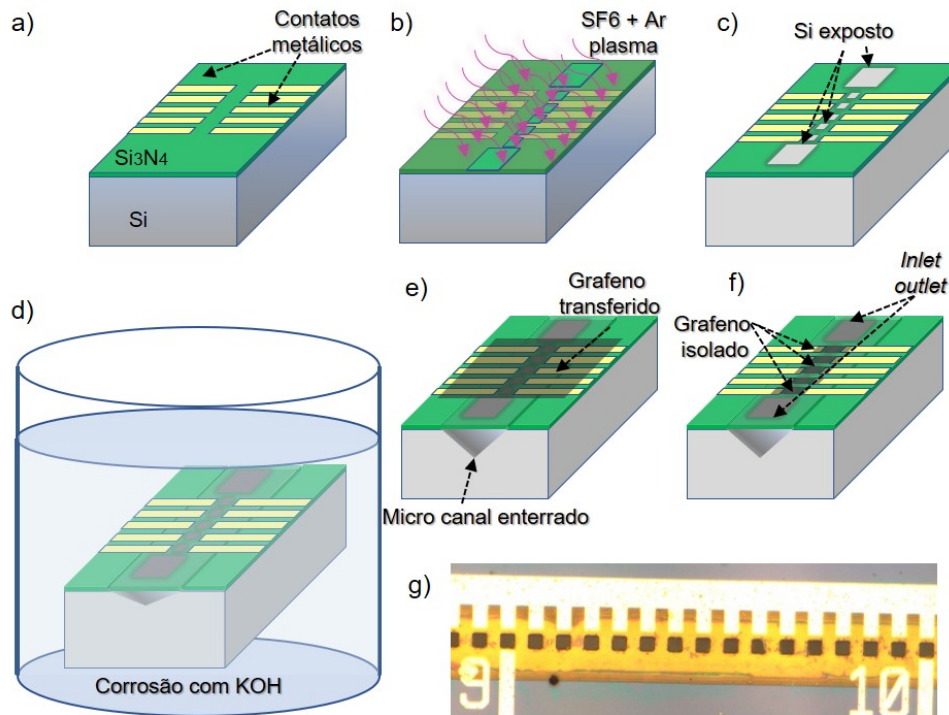


Figura 20 – Fluxograma de fabricação do dispositivo microfluídico. a) Criação dos contatos de Cr/Au por evaporação de Cromo e Ouro. b) Abertura das janelas (*inlet* e *outlet*) e exposição ao plasma de $\text{SF}_6 + \text{Ar}$. c) e d) Com o Si exposto, o dispositivo passa por um banho de hidróxido de potássio para abertura do canal. e) Grafeno sobre o dispositivo. f) Membranas isoladas sobre cada janela. G) Imagem óptica do dispositivo.

resíduo do MMA, a plataforma com o h-BN transferido, é mergulhada em acetona por um período de 2 horas. Para mais detalhes deste processo consulte [12].

O silício possui estrutura cristalina cúbica do tipo diamante. As direções cristalográficas são perpendiculares aos planos cristalinos, ou seja, a direção dos vetores tem a mesma direção dos vetores área/normais a cada plano. Na Figura 22 a) ilustramos exemplos de alguns dos planos de menor índice. Na Figura 22 b) ilustramos a estrutura atômica do *bulk* do silício nas três direções. A direção $\langle 111 \rangle$ possui a maior densidade de empacotamento atômico, seguido pelas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. Uma vez que a corrosão ocorre com maior velocidade na direção de menor empacotamento do cristal, a direção $\langle 110 \rangle$ sofre uma maior taxa de corrosão. A consequência deste efeito é a abertura de um canal cuja a secção reta é mostrada na Figura 22 c). Para uma leitura mais detalhada do processo de *etching*, veja a referência [70].

Em todos os dispositivos, foram construídos canais com larguras na faixa de $18 \mu\text{m}$,

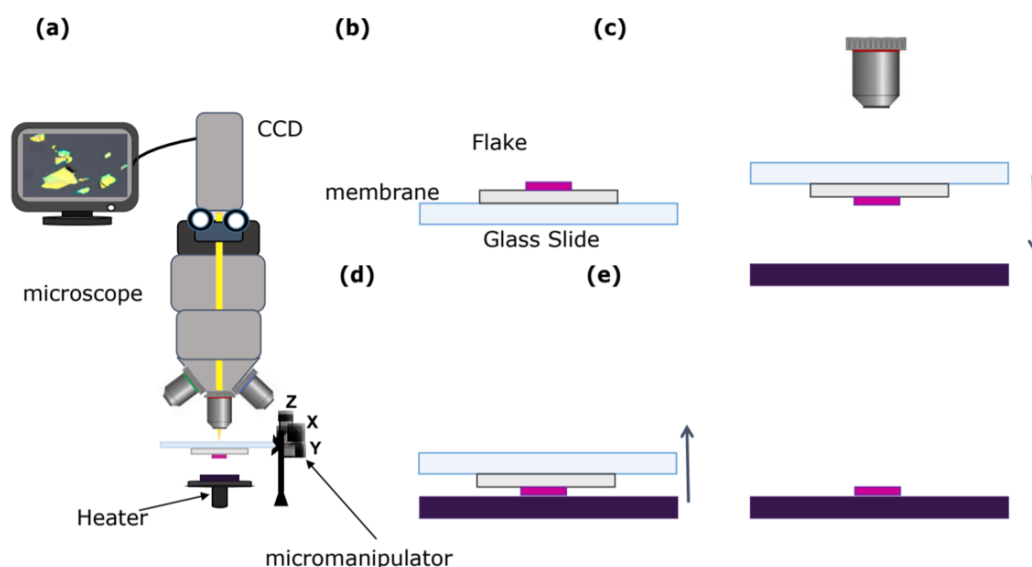


Figura 21 – Esquema de transferência do h-BN para a plataforma de microfluídica. a) Microscópio óptico com CCD. b) e c) Posicionamento do h-BN sobre a membrana de PDMS. d) e e) Posicionamento e aproximação da membrana à plataforma seguido do aquecimento e transferência. Figura retirada de [12].

para garantir que os líquidos utilizados possam fluir facilmente pelo canal. Com essas etapas prontas, o passo seguinte é transferir o grafeno para o *chip*, (etapa (e) da Figura 20), utilizando o método descrito na seção 3.2. Mais uma etapa de fotolitografia é realizada para isolar o grafeno sobre cada janela. Por fim, o chip é submetido ao plasma de O_2 para efetuar corrosão do grafeno na região indesejada, etapa (f) Figura 20 e realizado o *lift-off* (remoção do PMMA). Em (g) da Figura 20 é ilustrado uma imagem óptica do canal.

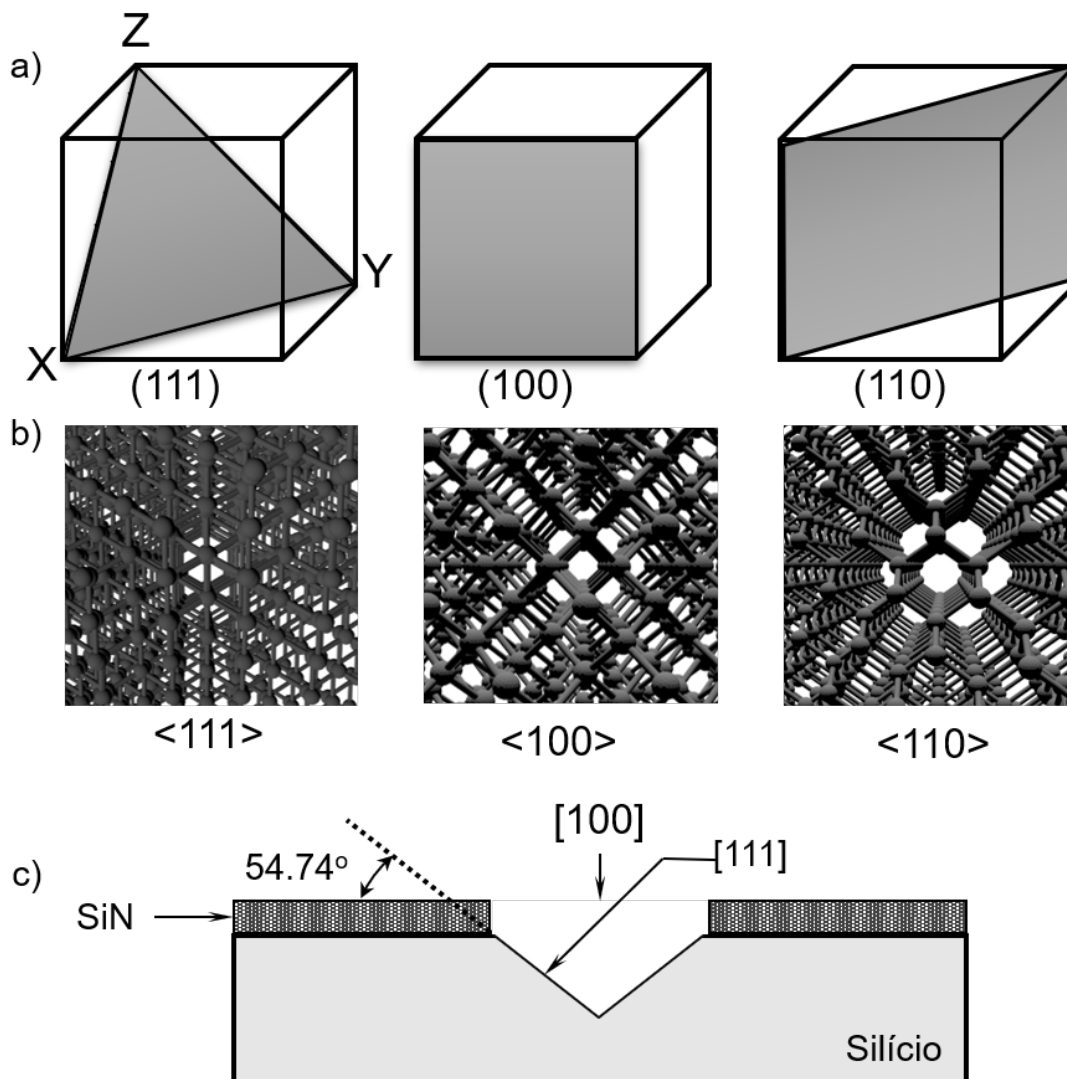


Figura 22 – Processo de corrosão. a) Ilustração dos planos cristalinos de menor índice da rede cúbica do silício. b) Ilustração da estrutura atômica do *bulk* de silício nas 3 direções cristalográficas. c) Ilustração do perfil de corrosão.

3.4 Arquitetura dos dispositivos com microburacos

Outra arquitetura de plataforma que foi utilizada para as medidas de espectroscopia no infravermelho (IF) utilizando o s-SNOM foi a chamada de “Plataforma de microburacos”. Nessa segunda plataforma não é realizada a etapa de corrosão do Si pela solução de KOH, relatada na seção 3.3, portanto não há microcanal, e sim, apenas microburacos no Si_3N_4 com dimensões de $5 \times 5 \mu\text{m}$. Após a realização dos buracos, uma camada de 30 nm de ouro é depositado em toda a superfície da plataforma, essa camada de ouro proporciona um aumento de sinal IF, como relatado na subseção 4.3.1, devido ao efeito de carga imagem. A Figura 23, ilustra resumidamente o processo de fabricação, e caracterização dos buracos

por AFM.

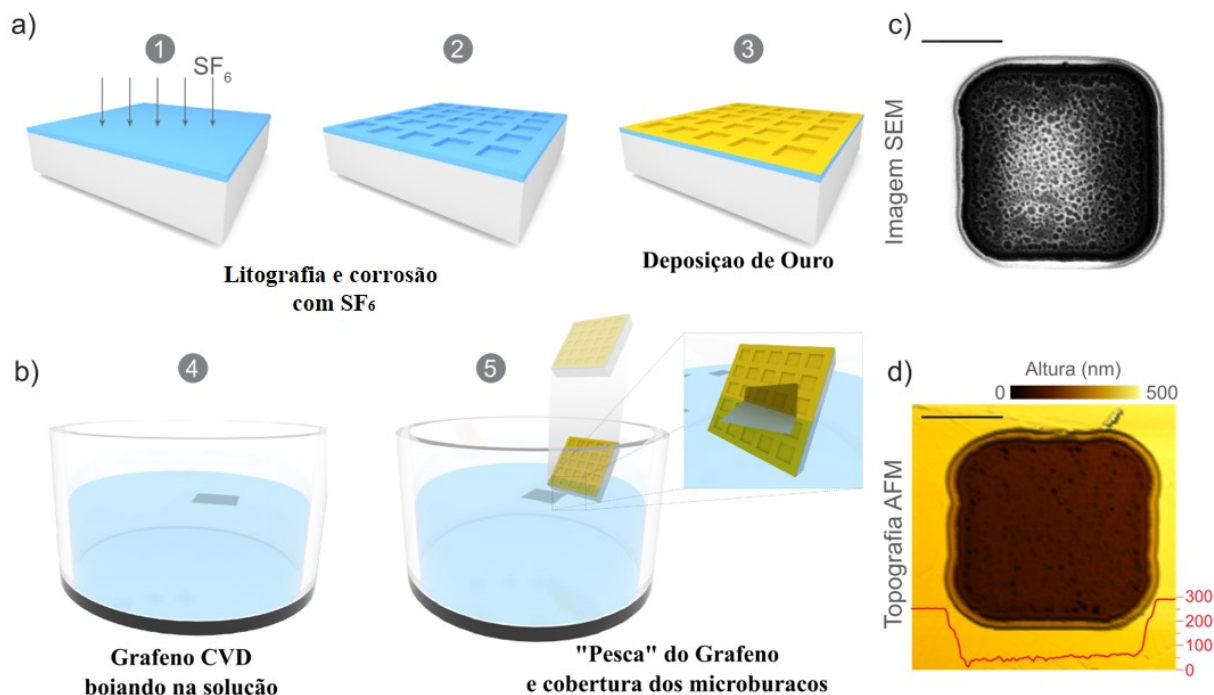


Figura 23 – Ilustração esquemática do processo de fabricação do dispositivo de microburacos. a) Após a litografia para a definição dos buracos é realizado a corrosão por plasma de SF_6 , por conseguinte é depositado ouro em todo o dispositivo. b) O grafeno (grafeno + PMMA) é deixada a boiando na solução líquida. Posteriormente, o *chip* é submerso na solução, e a pesca da membrana é realizada, cobrindo os microburacos com o grafeno aprisionando a solução no buraco. c) e d) topografia AFM e imagens SEM do dispositivo final. As barras de escala em (c) e (d) representam $2 \mu\text{m}$.

Na etapa de pesca do grafeno pela plataforma, o grafeno está boiando em solução que já contem os elementos químicos, ou biológicos, que serão caracterizados utilizando o s-SNOM. Nesse layout, líquidos e estruturas biológicas podem se conectar ao grafeno cuja área de contato se torna acessível ao nanossonda SINS.

A remoção do PMMA sobre o grafeno é realizada mergulhando o *chip*, na posição vertical, em acetona seguido de outro mergulho em isopropílico.

Esse trabalho foi inspirado no artigo de Khatib *et al.* [71] que, usando s-SNOM, mostraram ser possível medir as bandas de proteínas de um vírus em gotículas envoltas em grafeno, entretanto, usando uma arquitetura extremamente difícil de ser reproduzida e, portanto, pouco funcional em virtude da necessidade de mapear todo o substrato com a sonda do s-SNOM em busca do vírus encapsulado. Por outro lado, em nossa arquitetura a

posição dos elementos biológicos e químicos se restringem aos microburacos e, portanto, fácil localização no dispositivo.

4 Técnicas experimentais

Apresentaremos agora, em detalhes, os diferentes métodos e técnicas experimentais utilizadas na obtenção dos resultados desta tese que serão apresentados nos capítulos a seguir. Em resumo, os resultados foram obtidos a partir de medidas elétricas, espectroscopia de infravermelho e Raman.

Após o final do processo de fabricação, a plataforma de microfluídica é então soldada em um *chip holder*. Na Figura 24 a) exibimos uma fotografia de um dos dispositivos de microfluídica fabricado. Nesta imagem é possível observar o Si_3N_4 em verde e a entrada e saída do microcanal. Já na Figura 24 b) observamos uma das plataformas de microfluídica soldada no *chip holder*. Como será discutido a seguir, é nesta plataforma de microfluídica que as medidas elétricas são realizadas.

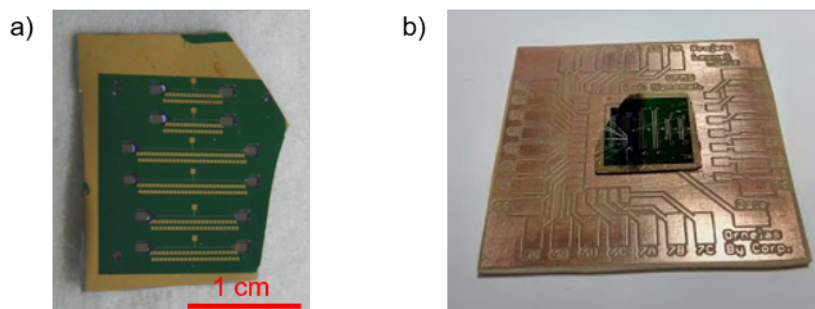


Figura 24 – a) Fotografia de uma plataforma de microfluídica onde é possível notar as entradas e saídas dos canais e os contatos metálicos em dourado. b) Fotografia da plataforma de microfluídica conectada e soldada ao *chip holder*.

4.1 Medidas elétricas utilizando *back gate*

Com a finalidade de contextualizar o leitor a respeito das medidas elétricas que serão apresentadas, discutiremos inicialmente as principais características elétricas observadas em dispositivos GFET (do inglês *Graphene Field Effect Transistor*).

Como um guia para estudar o modo de operação dos dispositivos GFETs, tomamos como base a Figura 25. Nessa figura, é ilustrado a aplicação da tensão de *gate* no silício (*back gate*). O modo de modulação da condutividade desses dispositivos baseia-se no

princípio de um capacitor de placas paralelas. Nesse caso, uma das placas metálicas é formada pelo Si altamente dopado, e a outra pelo grafeno. Quando uma tensão de *gate* (V_G) é aplicada no silício ocorre um acúmulo de cargas na interface Si/SiO₂. Esse acúmulo de cargas cria um campo elétrico que induz cargas de sinal contrário no grafeno acima do SiO₂. Ao inverter a polaridade da tensão aplicada, inverte-se também o tipo de portador de carga induzido. Desta forma, obtém-se a condução ambipolar em GFETs.

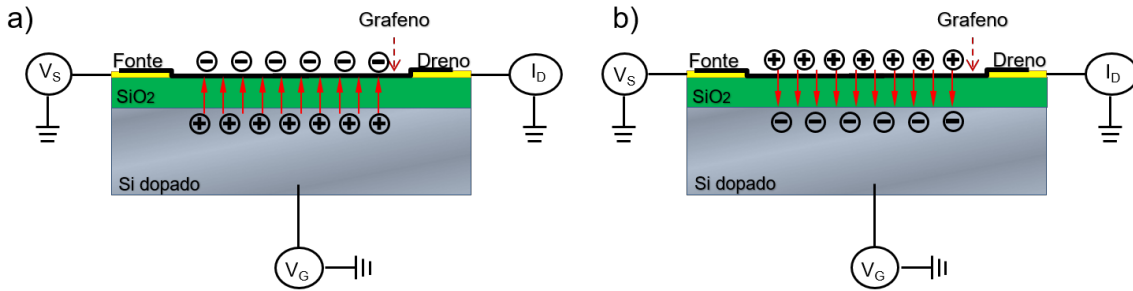


Figura 25 – *Back Gate* em GFETs. Indução de cargas na superfície do grafeno através de um potencial aplicado no silício dopado. a) Tensão V_G positiva induz cargas negativas no grafeno. b) Tensão V_G negativa induz cargas positivas no grafeno.

Como mencionado na seção 2.2, do Capítulo 2, a energia de Fermi para o grafeno depende do momento k do elétron. Esse por sua vez é dependente da densidade de portadores de carga seguindo a relação $k = \sqrt{\pi n}$. Dessa forma, ao alterar o número de portadores de carga no grafeno, n , o nível de Fermi, E_F , muda obedecendo a equação:

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{\pi n}, \quad (4.1)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi.

A Figura 26 exemplifica o resultado da medida de *gate* para o grafeno, um gráfico de condutividade (σ) por tensão de *gate* (V_G), no qual a tensão na fonte (V_S) é mantida fixa. Nessa figura observa-se o ponto de neutralidade de cargas (CNP, discutido na seção 2.2) localizado exatamente em $V_G = 0$ V. Essa observação nos garante que o grafeno se encontra neutro, ou seja, o nível de Fermi está posicionado exatamente entre as bandas de condução e de valência, garantindo as características intrínsecas do material.

Ainda na Figura 26, observamos que ao aplicar uma tensão *gate* positiva, cargas negativas são induzidas no grafeno levando o nível de Fermi para o interior da banda de condução, proporcionando a condução por elétrons (tipo-n). Por outro lado, ao aplicar

uma tensão *gate* negativa cargas positivas são induzidas no grafeno e conseqüentemente o nível de Fermi será deslocado para o interior da banda de valência, permitindo a condução por buracos (tipo-p).

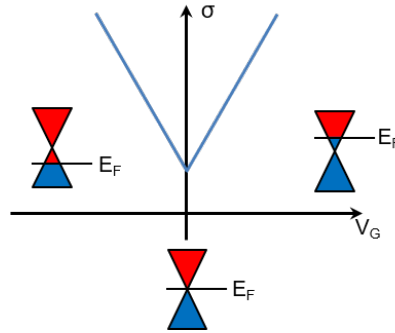


Figura 26 – Curva característica de condutividade por tensão de *gate* para o grafeno não dopado.

Apresentamos na Figura 27 dois possíveis resultados de medidas de *gate* para grafeno extrinsecamente dopado, ou seja, o CNP se encontra em valores negativos ou positivos da tensão de *gate*. Esse tipo de comportamento deve-se ao fato de o grafeno apresentar uma dopagem extrínseca, ou seja, dopagem não intencional que pode ter origem, por exemplo, em moléculas adsorvidas no grafeno ou impurezas na estrutura cristalina. Veja que, neste caso o nível de Fermi se encontra na banda de condução (Figura 27 a)) ou na banda de valência (Figura 27 b)). É interessante notar que, apesar da previsão de não haver portadores de carga livre no CNP, o mínimo de condutividade do grafeno não é nulo. Esse mínimo tem origem na desordem do material, como rugas, impurezas e temperatura [72].

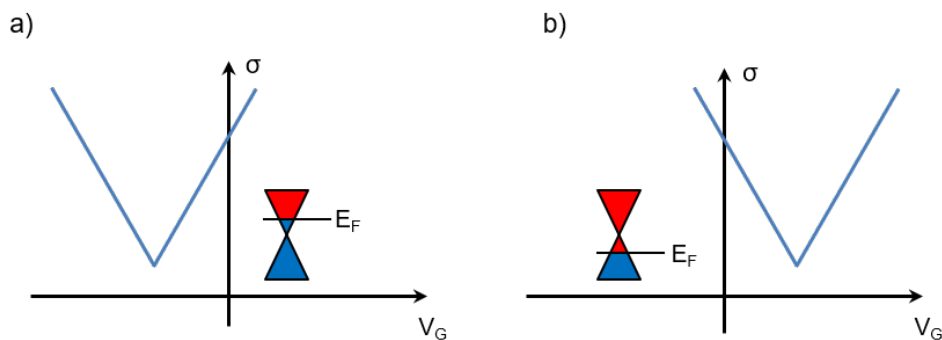


Figura 27 – Curva de transferência para o grafeno extrinsecamente dopado. a) Grafeno dopado tipo-n. b) Grafeno dopado tipo-p.

Devemos ressaltar duas características importantes a respeito das curvas de condutividade do grafeno e que são ilustradas na Figura 28: i) O deslocamento horizontal do CNP, indica uma mudança na dopagem extrínseca devido a um processo de transferência de carga, como visto na discussão acima. ii) A mudança na inclinação da curva de condutividade, é motivada pela variação na mobilidade dos portadores de carga μ , que pode ser causada por centros espalhadores, veja Eq.4.2. A mudança vertical do mínimo de condutividade indica uma mudança nos centros espalhadores no grafeno.

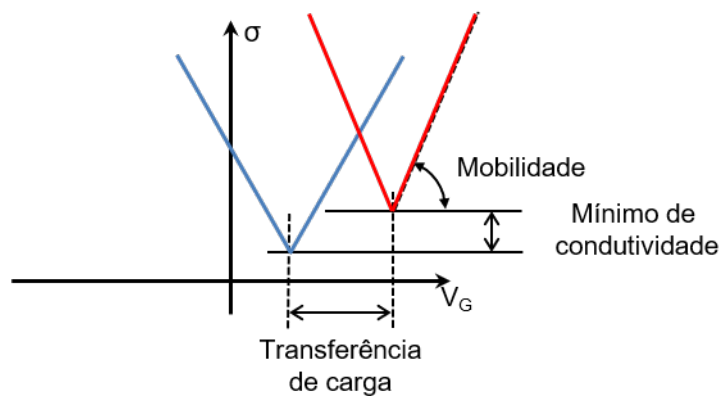


Figura 28 – Mudanças na curva de condutividade devido a dois fatores distintos: Transferência de carga acarretado pela dopagem por agentes externos que resulta em uma variação horizontal do ponto de neutralidade de carga. Centros de espalhamento mudam a mobilidade dos portadores de carga, que reflete na mudança de inclinação das curvas.

Nesse tipo de amostras (que são aplicados *back gate*) a mobilidade do grafeno pode ser obtida através da inclinação da curva, [10]:

$$\mu = \frac{1}{c_g} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V_G} \right), \quad (4.2)$$

onde c_g a capacitância de *gate* aplicado.

Nos dispositivos em SiO_2/Si , a capacitância é limitada basicamente pela espessura do óxido de silício. Entretanto, a fim de induzir uma densidade de carga maior no grafeno, é necessário aumentar a tensão aplicada ou utilizar GFETs com camadas dielétricas finas. Uma outra opção é substituir o SiO_2 por meios líquido como será apresentado a seguir.

4.1.1 Interface Metal-Líquido e Comprimento de Debye

O comportamento e a transferência de cargas, em uma solução, desempenham um papel fundamental nos estudos das reações químicas e biológicas. Uma potente área da ciência que realiza o estudo desses eventos é a eletroquímica. Esta subseção dá ao leitor uma visão geral sobre a interface líquido/grafeno e comprimento de Debye, a fim de um melhor entendimento dos resultados obtidos.

Toda superfície carregada em contato com uma solução irá induzir, nesta solução, cargas opostas, formando uma dupla camada carregada na interface. Hermann Helmholtz [referencia aqui] desenvolveu um modelo simples para tratar esta dupla camada considerando que, uma única camada de cargas contrárias às do metal é formada na solução. Estas cargas se formam a fim de neutralizar as cargas no metal como mostrado na Figura 29 (a). Dessa forma, o potencial cai linearmente através da interface, como mostrado na Figura 29 (b).

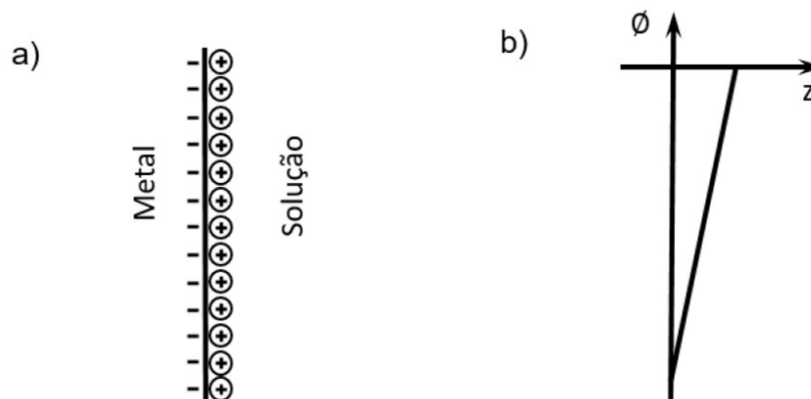


Figura 29 – (a) Ilustração da camada de carga na interface solução/Metal, induzindo cargas no metal. (b) Perfil do potencial para este modelo.

Podemos encontrar a capacitância deste sistema, considerando um capacitor de placas paralelas, de forma simples. O campo em um capacitor de placas paralelas, com área muito maior que a distância entre elas, é constante e perpendicular às placas com valor $E = \sigma/\epsilon_0$. Então, podemos calcular a carga total (Eq. 4.3) e a diferença de potencial entre as placas (Eq. 4.4), constatando que a capacitância por área é dada pela Eq. 4.5:

$$Q = \epsilon_0 \int \vec{E} \cdot d\vec{A} = \epsilon_0 EA, \quad (4.3)$$

$$V = \int_{-}^{+} \vec{E} \cdot d\vec{l}, \quad (4.4)$$

$$\frac{C}{A} = \frac{Q}{VA} = \frac{\epsilon_0 EA}{AE d} = \frac{\epsilon_0}{d}. \quad (4.5)$$

No entanto, em um meio aquoso, podemos escrever a capacitância por área como $C_A = \epsilon_0 \epsilon / d$ a permissividade do vácuo é 8,85 pF/m, a constante dielétrica da água, por exemplo, é $\epsilon \approx 80$, e d é a distância de separação entre as cargas, que é aproximadamente o tamanhos dos íons. Para valor de raio típico de íon, 2 Å, a capacitância é $3,5 F/m^2$, porém, experimentalmente observa-se valores menores que variam de $0,1 F/m^2$ a $0,4 F/m^2$ [29]. Modelos mais sofisticados, como o de Gouy-Chapman, descrevem um melhor comportamento da dupla camada. Por exemplo, partindo da equação de Poisson, podemos obter uma melhor descrição da formação da dupla camada:

$$\nabla^2 \varnothing(x) = -\frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (4.6)$$

Uma vez que as cargas se movem pela solução, estas movimentações causam flutuações em $\rho(x)$. Se assumirmos, contudo, que estes íons obedecem a distribuição de Boltzmann, podemos escrever as concentrações de cargas positivas e negativas como:

$$c^+(x) = c_0 e^{-e\varnothing(x)/K_B T} \quad \text{e} \quad c^-(x) = c_0 e^{+e\varnothing(x)/K_B T}, \quad (4.7)$$

onde c_0 é a concentração de sal, K_B a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Assumindo que:

$$\rho(x) = e[c^+(x) + c^-(x)] + \rho_{Fixo}(x), \quad (4.8)$$

em que $\rho_{Fixo}(\vec{x})$ é uma densidade de carga fixa, por exemplo, DNA ou alguma macromolécula que não tem sua carga modificada. Substituindo a Eq. 4.7 e a Eq. 4.8 na Eq. 4.6:

$$\nabla^2 \varnothing(x) = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} (c_0 e^{e\varnothing(x)/K_B T} - c_0 e^{-e\varnothing(x)/K_B T}). \quad (4.9)$$

Através da Eq. 4.9 podemos estudar o potencial mais próximo à superfície, por exemplo, em moléculas de DNA na superfície do eletrodo ou do grafeno. Fazendo uma expansão Taylor, linearizando a Eq. 4.9 e mantendo somente os termos de primeira ordem (esta aproximação funciona bem quando $\phi < K_B T$, ou seja, quando o potencial é pequeno comparado com a energia térmica) então obtemos a Eq. 4.10:

$$\nabla^2 \phi(x) = \frac{2c_0 e^2}{\epsilon_0 \epsilon K_B T} \phi(x) - \frac{\rho_{Fixo}}{\epsilon_0 \epsilon}. \quad (4.10)$$

Debye fez esta linearização e definiu:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon K_B T}{2c_0 e^2}}, \quad (4.11)$$

como o comprimento de Debye.

O comprimento de Debye desempenha um importante papel em diversos ramos da física, entre elas estão, física de plasma, eletrólitos e colóides. Em todas essas áreas de estudo, o comprimento de Debye fornece a medida da distância na qual a influência de um campo elétrico é sentida em uma determinada região, ou seja, é a distância média de penetração do campo elétrico.

Quanto maior a concentração de portadores de cargas, ou cargas livres, menor é o comprimento de Debye. Em um metal, por exemplo, o número de elétrons livres é muito grande e, portanto, o comprimento de Debye é muito pequeno, assim o campo elétrico praticamente não o penetra.

4.1.2 Gate eletroquímico

No dispositivo de microfluídica, usamos medidas elétricas com *gate* eletroquímico para modular a densidade de carga no grafeno, bem como para mostrar que a água dentro do canal microfluídico toca o grafeno.

Neste tipo de medida elétrica a tensão de *gate* é aplicada em um eletrodo que está submerso na solução eletroquímica, ilustrado na Figura 30. Assim, de maneira similar à discussão realizada anteriormente, é possível modular a quantidade de cargas no grafeno aplicando diferentes tensões de *gate* na solução, Figura 30 a). Neste caso ocorre a formação da dupla camada de cargas na interface do grafeno, veja a Figura 30 b).

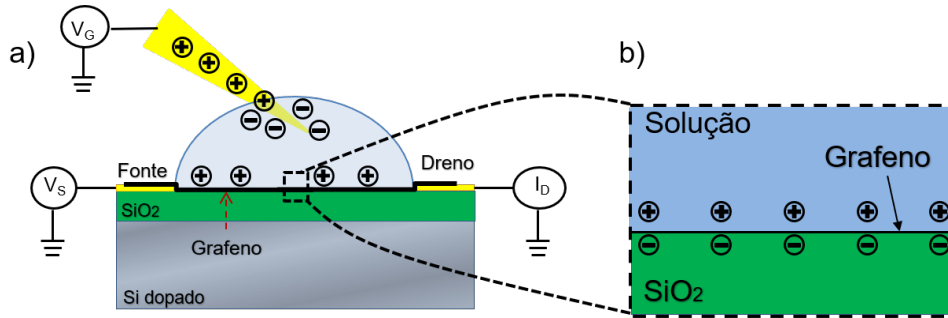


Figura 30 – a) Tensão de *gate* aplicado na solução acima do grafeno. b) *Zoom* da interface grafeno/solução evidenciando a formação da dupla camada de cargas.

Na Figura 30 b) é possível notar que, o arranjo de carga na interface líquido/grafeno cria configuração de cargas similar ao do capacitor de placas paralelas. A capacitância total desta interface é dada por:

$$C^{-1} = C_E^{-1} + C_Q^{-1}, \quad (4.12)$$

sendo uma combinação da capacitância eletroestática (C_E) com a capacitância quântica (C_Q) do grafeno. A capacitância eletroestática tem origem na dupla camada de cargas que se forma na interface, por outro lado, a capacitância quântica surge do fato da densidade de estados no grafeno ser baixa próximo do nível de Fermi. Ou seja, como os elétrons são preenchidos a partir da parte inferior da banda de condução, a transferência de elétrons promove também o aumento do nível de Fermi. O aumento do nível de Fermi faz com que a diferença de potencial se torne maior para que os elétrons ocupe estados de maior energia na banda. .

É necessário ressaltar que, em dispositivos nos quais são aplicados *back gate* (onde o *gate* é aplicado através do SiO₂ de 300 nm) a capacitância eletroestática é muito menor que a capacitância quântica e portanto o termo C_E^{-1} domina na Eq. 4.12. Nesses dispositivos, é necessário aplicar grandes tensões para se obter a mesma modulação de cargas obtidas em um dispositivo que utiliza *gate* eletroquímico.

Por outro lado, em dispositivos que são utilizados *gate* eletroquímico C_E^{-1} é grande, pois a distância entre a dupla camada de cargas é pequena, Figura 30 b). Assim, a capacitância quântica pode influenciar na capacitância total do dispositivo. Portanto, este é um termo importante em dispositivos que utilizam *gate* eletroquímico, ou dispositivos

com alta capacitância geométrica.

4.2 Sistema de medidas elétricas

Para a realização das medidas elétricas, os contatos metálicos da plataforma são soldados, com auxílio de um *wirebonder*, em um *chip holder* (Figura 24 b)) que por sua vez, está conectada à um conjunto de equipamentos de medidas, que são: duas fontes DC, um multímetro e um pré-amplificador.

Nesse tipo de sistema, é possível realizar dois tipos de medidas elétricas: Aplicar uma tensão de fonte V_{SD} e monitorar a corrente que passa pelo grafeno, obtendo a resistência, ou na configuração de transistor de efeito de campo (FET) discutido na seção anterior e ilustrado na Figura 31.

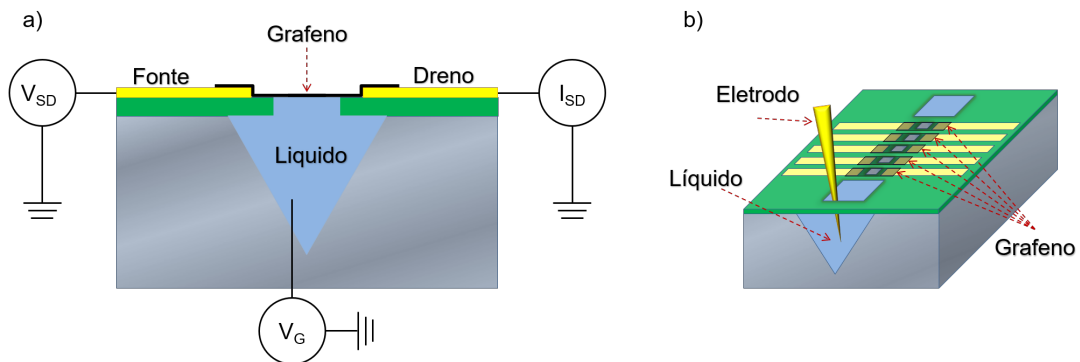


Figura 31 – Configurações de medidas. a) Imagem em corte do canal com o esquema de medida elétrica. b) Imagem de perspectiva da medida elétrica ilustrando o eletrodo por onde é aplicado a tensão de *gate*.

Em geral, membranas de grafeno suspensas apresentam resistências que variam de 1 k Ω a 20 k Ω , Figura 32 a). Esse valor de resistência está de acordo com os valores encontrados na literatura para esse tipo de amostra [73], indicando que os contatos são ôhmicos. Na Figura 32 b) apresentamos o resultado da aplicação do potencial de *gate* eletroquímico (variando de 0 V à 0,8 V), nota-se que o grafeno está dopado tipo-p, pois o CNP está localizado em $\sim 0,57$ V. Nesse experimento utilizamos água DI como solução eletroquímica.

Na Figura 32 b) observamos que a modulação da corrente elétrica no canal de condução (grafeno) ocorre reduzindo a condutividade em aproximadamente 53% (de 3,4

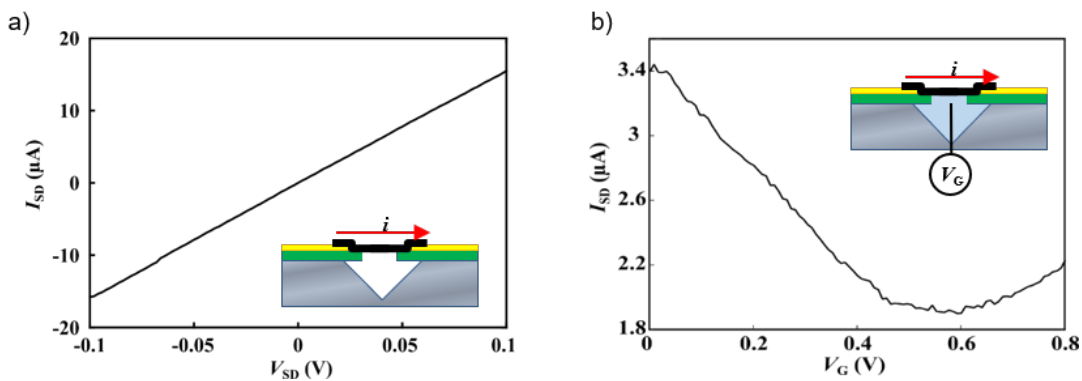


Figura 32 – Caracterização elétrica das membranas suspensas. a) Medida de I_{SD} x V_{SD} com uma resistência de aproximadamente $6,6 \text{ k}\Omega$. b) Resultado da medida de I_{SD} por tensão de *gate* eletroquímico mostrando o CNP em aproximadamente $0,57 \text{ V}$.

μA para $1,8 \mu A$). Esse resultado é importante pois, indica que a água dentro do canal “toca” o grafeno ou, pelo menos, está muito próximo dele. Próximo suficiente para que ocorra a formação da dupla camada de cargas na interface grafeno/líquido. Essa observação será de suma importância para a discussão dos resultados experimentais que serão discutidos no capítulo a seguir.

4.3 Nanoespectroscopia de infravermelho síncrotron

As moléculas podem adotar uma variedade de movimentos vibracionais. Esses movimentos são característicos de sua rede, das ligações químicas e dos átomos que compõem o material. Muitos materiais absorvem a radiação que corresponde às energias dessas vibrações. No caso mais simples, o espectro infravermelho de um material é extraído passando um feixe de luz infravermelha através dele. Quando a frequência da luz infravermelha é a mesma que a frequência de ressonância vibracional de uma ligação, ocorre a absorção, como ilustrado na Figura 33.

Uma vez que a maioria dos materiais são constituídos de muitos átomos e ligações diferentes, os espectros de absorção infravermelha são bastante complexos. Portanto, esses espectros podem ser chamados de “impressões digitais” de um material. A nanoespectroscopia de infravermelho é uma técnica que permite obter esta “impressão digital” com alta resolução espacial e espectral. Essa técnica nos permite medir propriedades ópticas de materiais além do limite clássico de difração da luz [13, 74, 75].

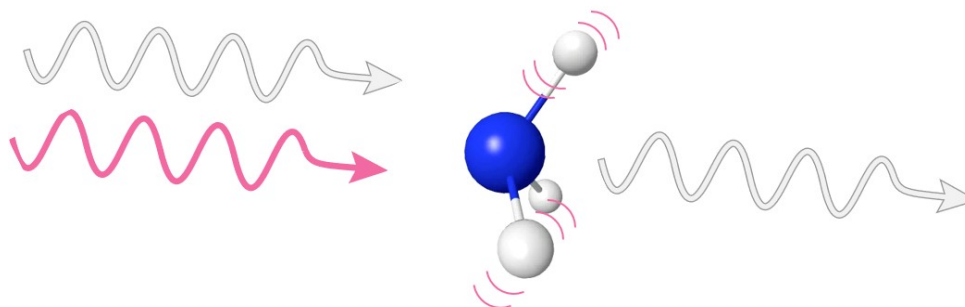


Figura 33 – Ilustração de uma molécula absorvendo uma onda eletromagnética de frequência (cor) de ressonância vibracional de um dos modos de vibração possíveis da molécula.

O SINS pode ser considerado como a união de duas técnicas: o *Fourier Transform Infrared spectroscopy* (FTIR) e o *Scattering-type Scanning Near-Field Optical Microscopy* (s-SNOM) com uma fonte de luz advinda de uma fonte síncrotron (*ultrabroad band*). O s-SNOM é uma técnica baseada na do AFM. No s-SNOM, a luz é focalizada na ponta metálica e a luz retro-espalhada é medida em função da posição da ponta na amostra. A montagem desta técnica está ilustrada na Figura 36.

4.3.1 Princípio de funcionamento

Para medir o espectro de infravermelho do material de interesse é usado um interferômetro. Apesar de existir uma variedade de interferômetros, o conceito teórico não é muito diferente do introduzido por Michelson, em 1892, [76] ilustrado na Figura 34.

O interferômetro de Michelson usa um *Beam Splitter* (BS) que divide o feixe de luz em dois feixes com iguais intensidades. Um dos feixes é transmitido pelo BS e o outro é refletido pelo BS. Por seguinte, os dois feixes são refletidos utilizando espelhos planares para o BS, de onde são novamente refletidos para um detector. Mudando a posição de um dos espelhos (espelho livre) o caminho óptico de um dos feixes diminui ou aumenta e isto faz com que interferências construtivas e destrutivas sejam percebidas no detector, gerando o interferograma.

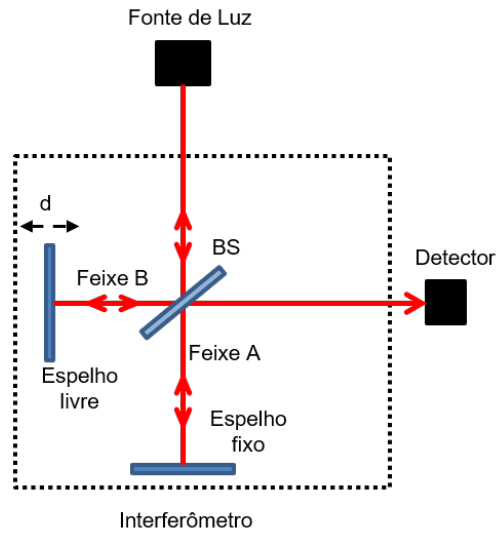


Figura 34 – Interferômetro Michelson. Um feixe colimado, emitido a partir de uma fonte de luz, é dividido por um *Beam splitter* (BS) em dois feixes iguais, um refletido pelo BS (feixe B) e outro transmitido (feixe A). Os dois feixes são refletidos de volta por um espelho perpendicular aos seus caminhos de raios e recombinam novamente no BS. Parte do feixe recombinado é focado em um detector. Um dos espelhos pode ser movido precisamente ao longo do eixo de propagação do feixe para alterar a distância que a luz viaja entre a BS e o espelho.

Para o bom entendimento do que ocorre no interferograma, vamos considerar uma luz monocromática, de frequência ω_0 e perfeitamente colimada. O campo elétrico emitido pela fonte é dada por $E_0 = |E_S|e^{i\omega_0 t}$, e portanto, de intensidade $I_0 \propto |E_0|^2$. Os dois feixes A e B, depois do BS, são dados por:

$$E_A = |E_A|e^{i\omega_0 t} \quad \text{e} \quad E_B = |E_B|e^{i\omega_0 t + \varphi}, \quad (4.13)$$

onde $\varphi = 4\pi\omega_0 d$ é a diferença de fase entre os dois campos, devido a diferença de caminho d . No detector é medido uma intensidade $I_D \propto |E_D E_D^*|$ com $E_D = E_A + E_B$. Logo:

$$I_D(d) = |E_A|^2 + |E_B|^2 + 2|E_A||E_B|\cos(4\pi\omega_0 d), \quad (4.14)$$

Tomando $I_A = I_B = 0,5I_0$ obtém:

$$I_D(d) = 0,5I_0(\omega_0)(1 + \cos(2\pi\omega_0 d)), \quad (4.15)$$

Portanto, com o movimento constante do espelho, a intensidade no detector vai variar cossenoidalmente.

Outros fatores podem afetar a intensidade do sinal medido no detector, tais quais; a transmissão do BS, a responsividade do detector e as características de amplificação do detector. Porém, estes fatores não mudam de uma medida para a seguinte em uma mesma configuração do sistema e, portanto, podem ser descritos por um fator de correção dependente apenas do número de onda $R(\omega_0)$:

$$I_D(d) = 0,5R_0(\omega_0)I_0(\omega_0)(1 + \cos(2\pi\omega_0d)). \quad (4.16)$$

Definindo $S(\omega_0) = 0,5R_0(\omega_0)I_0(\omega_0)$:

$$I_D(d) = S(\omega_0)(1 + \cos(2\pi\omega_0d)) \quad (4.17)$$

nesse caso, o termo $S(\omega_0)$ é apenas modificado pela característica dos instrumentos.

No cenário de um espectro contínuo de frequências, o termo $S(\omega)$ é obtido calculando a transformada de Fourier do interferograma obtido $I(d)$. Caso a fonte seja monocromática, a realização da transformada de Fourier de um interferograma medido é uma operação trivial (como visto anteriormente), pois a amplitude e o comprimento de onda podem ser medidos diretamente a partir do interferograma. Se a fonte emitir uma série de radiação discretas ou uma radiação contínua, no entanto, o interferograma é mais complexo.

A Figura 35 (a) ilustra o interferograma de uma fonte que emite em duas linhas espectrais estreitas. É uma superposição de duas ondas de cosseno, cada uma delas originária de uma das linhas de emissão espectral da fonte. Para uma fonte que emite um amplo espectro, como nas Figura 35 (b) e (c), o interferograma é senoidal com um envelope, pois é uma superposição de muitas ondas de cosseno diferentes. Se diferença de caminho óptico é nulo ($d = 0$), eles estão em fase, produzindo um sinal máximo $I(d)$. Quando a fonte emite em um espectro contínuo, desprezando o termo constante, o interferograma pode ser representada pela integral:

$$I(d) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega)\cos(2\pi\omega d)d\omega, \quad (4.18)$$

que pode ser chamada de “metade da transformada de Fourier”. Por outro lado:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(d)\cos(2\pi\omega d)dd. \quad (4.19)$$

Note que, da Eq. 4.19, o sinal medido é limitado pela distancia d , ou seja a distancia que o espelho pode se mover.

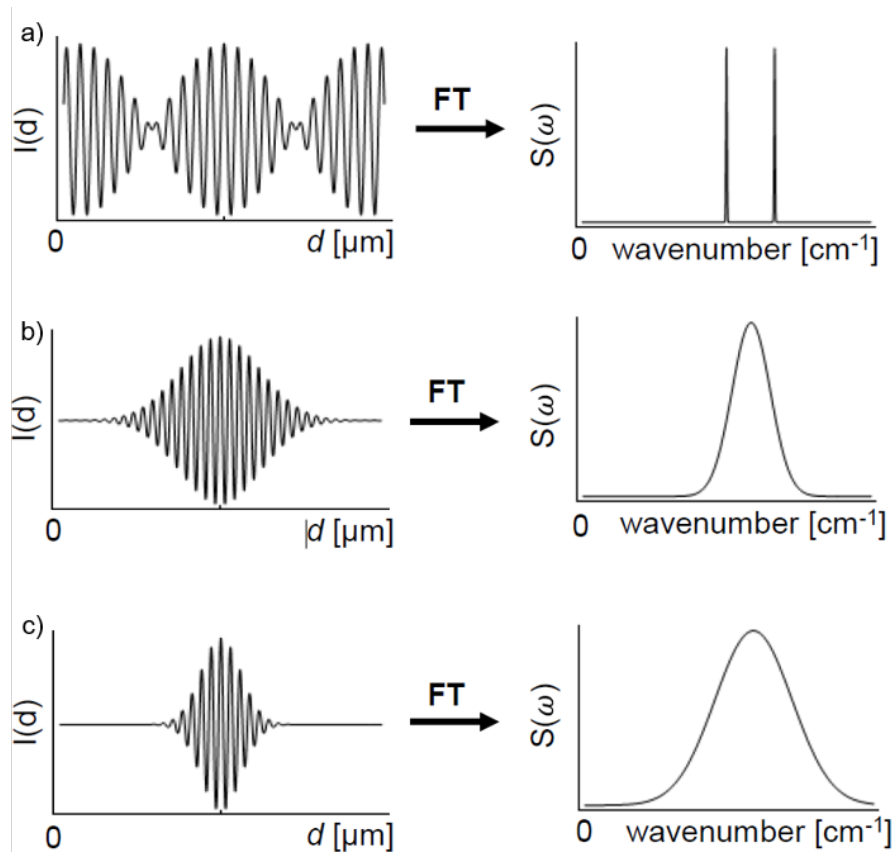


Figura 35 – Espectros e interferogramas: a) Interferograma de duas ondas com frequências bem definidas de igual intensidade. b) Interferograma de uma onda com frequências distribuídas em uma lorentziana centrada na média das frequências de (a). c) Interferograma de onda com frequências distribuídas em uma banda Lorentziana no mesmo número de onda que (b) mas com o dobro da largura. FT denota a Transformada de Fourier. Figura retirada de [13].

Sabendo qual é o espectro emitido pela fonte e os padrões de interferência obtido no detector, é possível extrair informações de quais comprimentos de ondas estão ausentes ou presentes no interferograma. Assim sendo, faz-se com que um dos feixes (A ou B, Figura 34) interaja com a amostra à ser estudada e analise quais comprimentos de ondas foram absorvidos. Para essa interação com a amostra é usado um AFM com uma ponta metálica.

Essa ponta metálica é posicionada em um dos braços do interferômetro (no lugar do espelho fixo), veja Figura 34. O AFM opera no modo semi-contato (*tapping mode*), ou seja, a ponta oscila em sua frequência natural de vibração, Ω (geralmente, por volta de 300 kHz) e com amplitude de aproximadamente 80-90 nm em relação a superfície da amostra.

O detector, que capta a luz emitida pela fonte e a luz espalhada pela ponta, é posicionado no outro braço. No terceiro braço do interferômetro, um espelho oscila em

torno de uma posição com amplitude d . À medida que o espelho se move, padrões de interferência construtiva e destrutiva são formados no detector. Os dados brutos de luz espalhada para cada posição do espelho, são transformados em absorção de luz para cada comprimento de onda. Para esse processamento, é utilizado a transformada de Fourier gerando o interferograma.

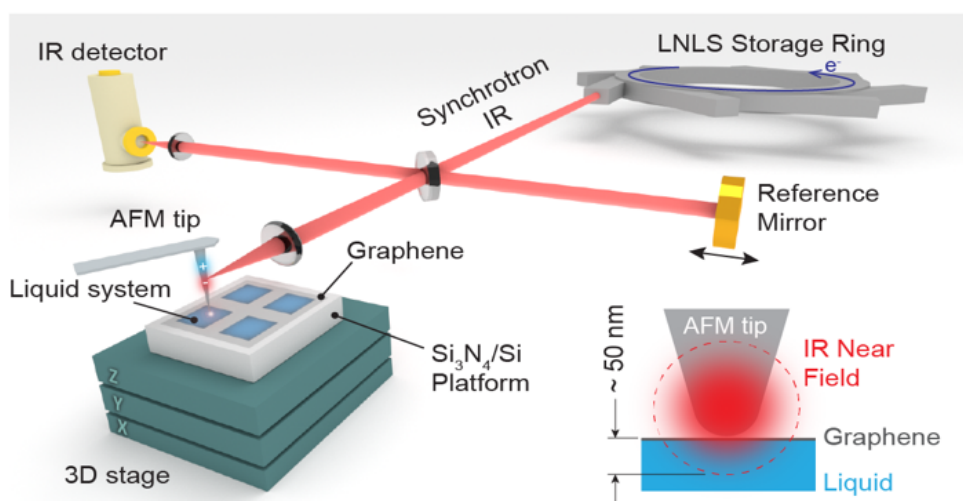


Figura 36 – Esquema do experimento SINS. A radiação IR síncrotron é direcionada a um interferômetro Michelson para nanoespectroscopia de banda larga. A antena AFM restringe fortemente a radiação em seu ápice, permitindo análise de resolução espacial de 25 nm com uma profundidade de penetração de ~ 50 nm (raio de ponta de $2x$). Imagem retirada de [14].

Ao incidir a luz na ponta metálica, nesta ocorre separação de cargas. Essa separação de cargas propicia um aumento significativo da densidade de campo eletromagnético local (o campo próximo) e causando o efeito antena. Esses campos são confinados ao ápice da ponta, o que forma uma sonda eletromagnética com dimensões comparáveis ao raio da ponta, definindo uma resolução óptica típica de 25 nm [77].

A incidência do campo elétrico polarizado na ponta metálica produz um dipolo elétrico induzido. Processo ilustrado na Figura 37. Esse dipolo elétrico (na ponta metálica) cria um dipolo elétrico na amostra estudada devido ao efeito de carga imagem, aumentando o campo de interação ponta/amostra [78]. Facilitar a criação de um dipolo imagem proporciona uma melhora no sinal medido. Esses campos confinados interagem com a superfície da amostra, gerando uma onda retro-espalhada com a assinatura temporal da interação.

A luz total que chega ao detector é composta, em sua maior parte, pelo campo

distante que não tem origem na região confocal da excitação e minoritariamente pelo campo próximo, que apresenta modulação temporal linear com Ω , pois está correlacionado à dinâmica de vibração da ponta. A supressão de campo distante (campo não retro-espalhado) é realizado através da utilização de *lock-in* com modulação em harmônicos mais altos da frequência de ressonância da ponta [77]. Portanto, a técnica é capaz de medir não apenas as propriedades de espalhamento, mas também a absorção dos materiais, um requisito essencial para a análise química em nanoescala.

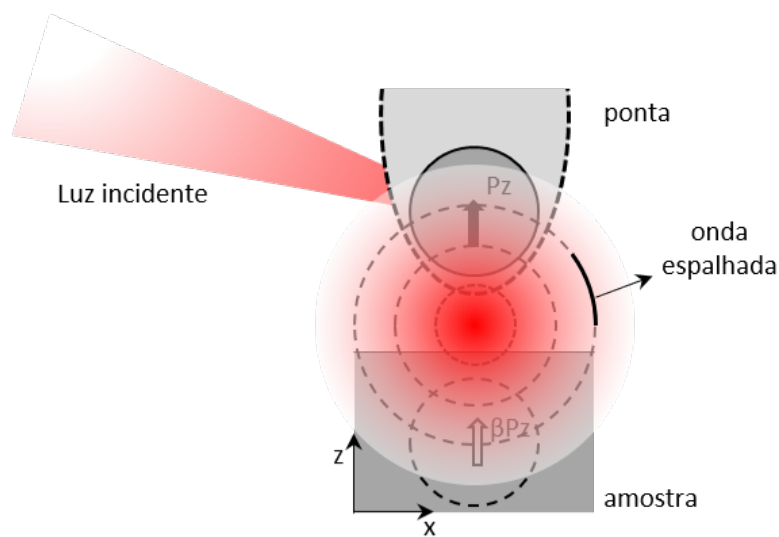


Figura 37 – Esquema da interação dos campos elétricos com a ponta metálica gerando um dipolo induzido, que cria um dipolo na amostra devido à efeitos de carga imagem.

Em geral, a técnica de nano-FTIR utiliza como fonte de luz (radiação), fontes de bancada como as lâmpadas de argônio, com espectro de saída correspondente ao de um emissor de corpo negro com temperatura de 1000 K. No entanto, utilizar uma fonte de radiação síncrotron traz diferentes vantagens, por exemplo: é até 1000 vezes mais brilhante que as fontes de corpo negro, ultra banda larga, totalmente polarizado (linear e circular) e alta taxa de repetição (500 Mhz). Estas vantagens fazem do síncrotron uma fonte perfeita para espectroscopia por infravermelho com feixe de banda larga. Tais vantagens foram uma das motivações desse trabalho ter sido realizado em parceria com o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas - SP. Esse é o único equipamento funcionando no Brasil.

Com o objetivo de exemplificar os tipos de análises espectrais que podem ser realizadas usando SINS, a Figura 38 mostra uma caracterização nano-óptica de um micro

padrão de Si/SiO₂ (conhecido como padrão de calibração para AFMs), obtido por Freitas *et al.* [15]. Simultaneamente com a imagem de topografia de AFM de uma região da amostra, em uma área de 10 × 2 mm², obteram uma imagem IR de banda larga como mostrado na Figura 38 a). Cada pixel de 50 × 50 nm² mostra um sinal integrado que corresponde à amplitude de banda larga. O contraste entre as regiões SiO₂ e Si está relacionado à diferença do índice de refração desses materiais em toda a faixa de energia do experimento. Na parte inferior da Figura 38 b), podemos observar o perfil da topografia de AFM, que foi medido simultaneamente, revelando 100 nm de altura de SiO₂. A Figura 38 b) mostra um mapa espaço-espectral (*linescan*), conjunto de 80 espectros, ao longo da linha branca tracejada em (a). No *linescan* é possível ver as diferentes respostas espectrais entre o Si e o SiO₂: Enquanto o Si tem uma resposta plana no IR (não é ativo no IR), o SiO₂ apresenta um largo pico em torno de 1100 cm⁻¹ correspondente aos fônons de superfície. Uma vez que a heterogeneidade óptica é revelada tanto pela imagem de banda larga quanto pela linha espectral, podemos coletar um espectro pontual, como mostrado na A Figura 38 c). Neste caso, a ponta é posicionada sobre um determinado ponto (ponto vermelho no centro da faixa de SiO₂ no *inset* da Figura), e assim adquirido o espectro: amplitude em função do número de onda.

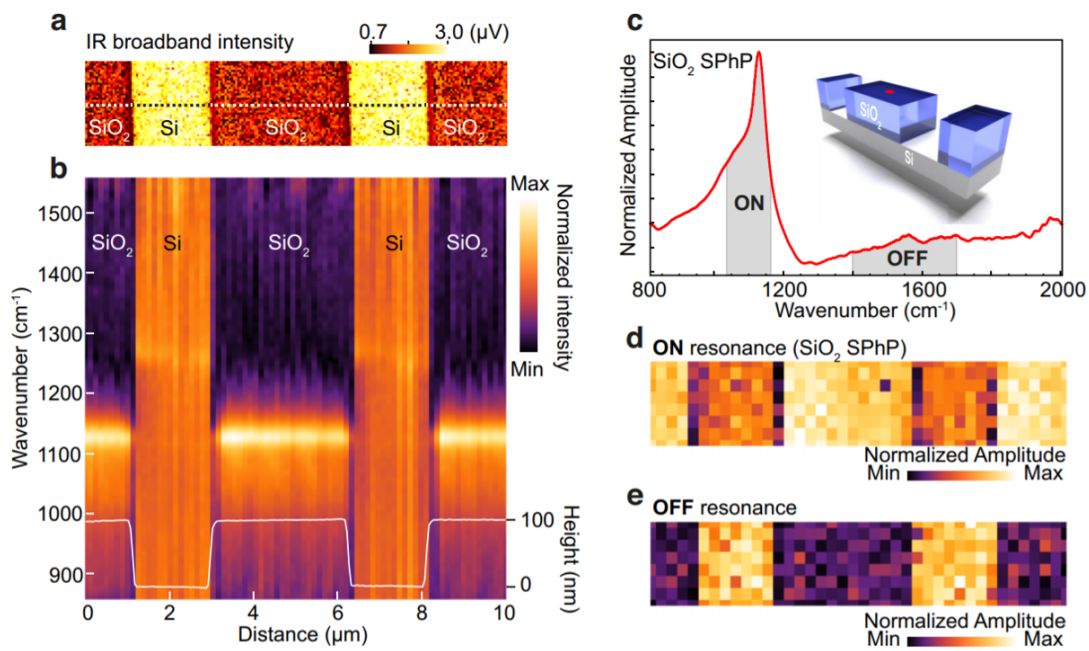


Figura 38 – Medidas experimentais obtidas utilizando SINS. a) Imagem IR de banda larga de um dispositivo padrão SiO₂/Si. b) linha espectral ao longo da linha tracejada horizontal em (a). A topografia de AFM é indicada pela linha branca na parte inferior de (b). c) Espectro pontual nano-FTIR obtido no centro do SiO₂ (ponto vermelho no desenho 3D inserido da amostra) com resolução de 25 nm. Mapas nano-FTIR com seleção de energia para faixas de frequência integradas d) Mapas extraídos de um mapa hiper-espectral completo da amostra com seleção de energia para faixas de frequência integradas em (c): dentro do pico do SiO₂ e para frequências fora da ressonância de fônon de SiO₂. Imagem retirada de [15].

E por fim, o SINS oferece uma modalidade que nos permite medir imagens químicas em nanoescala: Imagens hiperespectrais. Neste caso, cada pixel contém um espectro completo, e, portanto, um conjunto 4D é obtido (X, Y, Intensidade, Frequência). Ao selecionar uma frequência específica, a imagem hiperespectral permite a reconstrução de mapas de intensidade para cada energia. As Figura 38 d) e e) mostram mapas de banda estreita extraídos a partir de uma imagem hiperespectral com faixas de Si/SiO₂. Na Figura 38 d) temos uma mapa de banda estreita na faixa espectral de 1040 a 1160 cm⁻¹, definida como *ON* pois está dentro do pico de ressonância do SiO₂, e por isso a resposta óptica é mais intensa na região do SiO₂ do que o Si neste intervalo. Por outro lado, a Figura 38 e) mostra o contraste invertido com a faixa integrada, definida como *OFF*, fora da região da ressonância do SiO₂ onde a resposta do Si é mais forte que do SiO₂.

As imagens hiperespectrais consomem muito tempo e representa um experimento

muito desafiador para SINS, para materiais com osciladores fracos, como orgânicos, são necessários grandes períodos de integração e as imagens podem levar algumas horas. E nesse caso, desvios mecânicos e espectrais podem ser crítico. Por isso optamos por não incluir essa modalidade neste trabalho.

4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido uma das técnicas experimentais mais úteis para o estudo e caracterização de materiais 2D, em especial do grafeno [79,80]. Esta é uma técnica óptica muito utilizada, principalmente, para se obter assinaturas ópticas com energias associadas aos modos normais de vibração dos materiais analisados.

Podem ocorrer dois tipos de espalhamento de luz: inelástico e elástico. No espalhamento elástico (também chamado de espalhamento Rayleigh) como a energia (do fóton) antes e depois da colisão é conservada, o fóton incidente tem a mesma frequência (“cor”) do fóton espalhado. No espalhamento inelástico (também chamado de espalhamento Raman) o fóton espalhado não possui a mesma energia do fóton incidente, estes perdem (ganham) energia para a rede, quando isto ocorre ele cria (ou destrói) um quantum de algum tipo de excitação na rede.

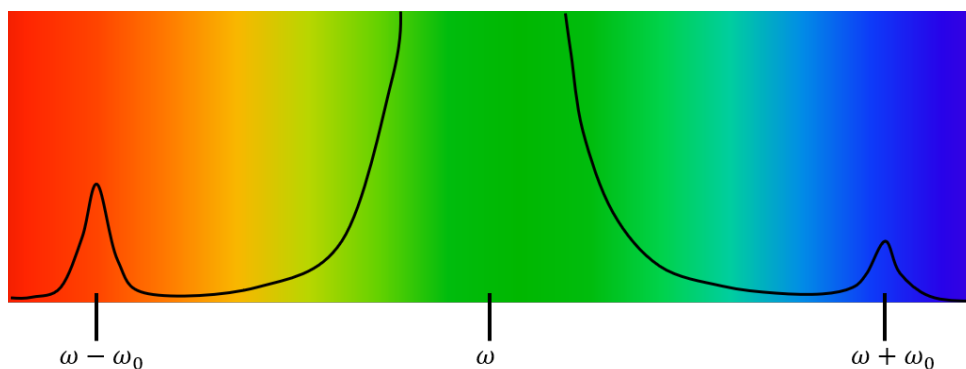


Figura 39 – Esquema do espectro Raman em que uma luz incidente com frequência ω gera uma luz elasticamente espalhada (Rayleigh) e dois componentes inelasticamente espalhados com frequência $\omega - \omega_0$ (Stokes) e $\omega + \omega_0$ (anti-Stokes).

O fóton espalhado pode ter frequência maior ou menor do que a do fóton incidente, sendo o processo chamado de espalhamento Stokes (quando $\omega - \omega_0$) e anti-Stokes (quando $\omega + \omega_0$) respectivamente. Na Figura 39 ilustramos os três processos, sendo ω a frequência

do fóton incidente e ω_0 a frequência correspondente à energia perdida ou ganha para (da) rede do material.

4.4.1 Teoria clássica do Efeito Raman

Classicamente, quando um campo elétrico \vec{E} incide em um material, este passa a ter um momento de dipolo elétrico induzido \vec{P} . Para que ocorra o efeito Raman, é necessário que o dipolo elétrico induzido possa ser modulado por um modo de vibração das moléculas que constituem a matéria [81]. O momento de dipolo induzido pode ser escrito por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (4.20)$$

sendo que, a polarizabilidade α pode ser expandida em uma série de Taylor em função da coordenada q , a coordenada normal do sistema estudado:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (4.21)$$

onde a derivada é tomada na posição de equilíbrio dos átomos da rede.

Tomando ω como a frequência da luz incidente e ω_0 a frequência do modo de vibração, podemos reescrever \vec{E} e \vec{q} como:

$$\vec{q} = \vec{q}_0 \cos(\omega t) \quad e \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (4.22)$$

substituindo 4.21 e 4.22 em 4.20, podemos reescrever a equação 4.20 como:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega t) \quad (4.23)$$

e usando a relação trigonométrica $2\cos(a)\cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$, e aplicando-a em 4.23, obtemos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos[(\omega_0 + \omega)t] + \cos[(\omega_0 - \omega)t] \quad (4.24)$$

O primeiro termo diz respeito ao processo elástico, pois contém apenas a frequência da radiação incidente ω . O segundo termo possui os termos $(\omega + \omega_0)$ e $(\omega - \omega_0)$ que diz respeito ao espalhamento Raman (inelástico) anti-Stokes e Stokes, respectivamente. Ainda em Eq. 4.24, é possível notar que para acontecer o espalhamento Raman é necessário que o termo $(d\alpha/dq)_0$ seja não nulo, ou seja, a polarizabilidade deve variar com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio

4.4.2 Teoria quântica do Efeito Raman

Para explicar as intensidades dos espectros Raman devemos descrever a teoria dentro do formalismo quântico fundamentado na teoria de perturbação e na regra de ouro de Fermi.

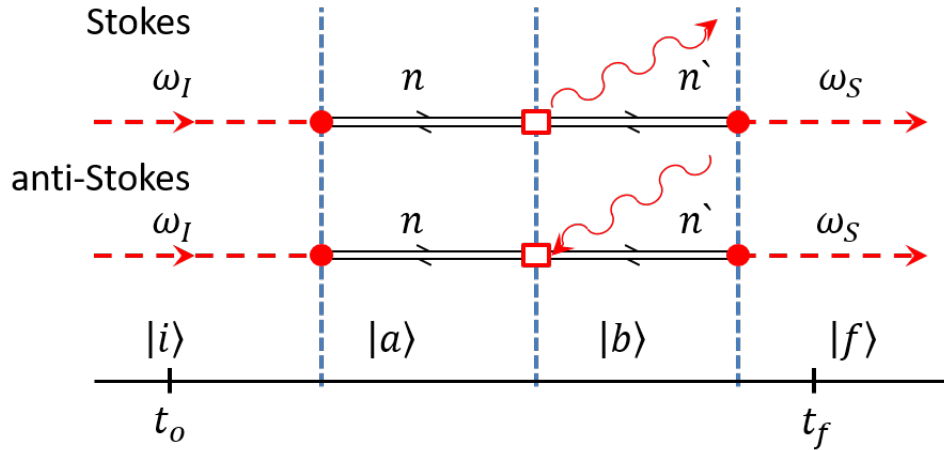


Figura 40 – Diagrama representando o efeito Raman de primeira ordem para os processos Stokes e anti-Stokes. Na ordem temporal do diagrama os efeitos são: absorção do fóton incidente ω_I , criação/aniquiação de um fônon (setas vermelhas) e emissão de um fóton espalhado ω_S . Imagem retirada de [16].

Vamos descrever o espalhamento Raman usando a imagem da Figura 40 como um guia. O fóton, com frequência ω_I incide no material gerando um par elétron-buraco, sendo $|n\rangle$ o estado eletrônico após a excitação. Esse elétron interage com a rede do material, absorvendo ou emitindo um fônon (representado pela seta vermelha) mudando o estado eletrônico para $|n'\rangle$. Por fim, elétron e buraco se recombinam emitindo um fóton espalhado ω_S .

Para descrever o espalhamento Raman utilizando teoria de perturbação, definimos o Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_1, \\
 H_0 &= H_C + H_R, \\
 H_1 &= H_{e-r} + H_{e-ph},
 \end{aligned}
 \tag{4.25}$$

onde H_0 é o Hamiltoniano não perturbado composto pelos Hamiltonianos do cristal H_C e da radiação H_R . H_1 é o Hamiltoniano da perturbação, no qual contém os Hamiltonianos

da interação elétron-radiação H_{e-r} e elétron-fônon H_{e-ph} .

Um outro modelo simplificado dos estados no processo Raman também é ilustrado na Figura 40 e podemos escrever com:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |n_I, n_S, n_{ph}, \psi_0\rangle, \\ |a\rangle &= |n_I - 1, n_S, n_{ph}, \psi_A\rangle, \\ |b\rangle &= |n_I - 1, n_S, n_{ph} \pm 1, \psi_B\rangle, \\ |f\rangle &= |n_I - 1, n_S + 1, n_{ph} \pm 1, \psi_0\rangle. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Nesta representação o ket $|n_I, n_S, n_{ph}, \psi_0\rangle$ representa o número de fótons incidentes n_I , o número de fótons espalhados n_S , o número de fônons n_{ph} e o estado eletrônico ψ_0 respectivamente. Os sinais nos termos correspondentes aos fônons referem-se ao processo Stokes (+) e anti-Stokes (-). A taxa de transição entre esses estados é dada por:

$$W = \frac{2\pi}{h} \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|H|b\rangle \langle b|Ha\rangle \langle a|H|i\rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (4.27)$$

Utilizando os valores de energia para cada estado e adicionando a constante de amortecimento Γ , relacionada ao tempo de vida finito dos estados, a intensidade do processo Stokes pode ser obtida usando a seguinte expressão:

$$I = A \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|H_{e-r}|b\rangle \langle b|H_{e-ph}|a\rangle \langle a|H_{e-r}|i\rangle}{[\hbar\omega_I - (E_A - E_0 - i\Gamma_A)] [\hbar\omega_I - \hbar\omega_{ph} - (E_B - E_0) - i\Gamma_B]} \right|^2, \quad (4.28)$$

na qual Γ_j é o amortecimento constante associado com o j-ésimo nível de energia. Nesta equação, quando a parte real de um dos termos do denominador tende a zero o sinal Raman é amplificado devido à condição de ressonância. Tal efeito é conhecido na literatura como Raman ressonante. O primeiro termo do denominador representa a ressonância com o fóton incidente e o segundo com o espalhado.

4.4.3 Espectro Raman no grafeno

Uma vez que o grafeno possui, em sua célula unitária, dois átomos (A e B), como visto na seção 2.1, cada átomo possuindo três graus de liberdade, portanto sua dispersão de fônons possui seis ramos: três ópticos (iLO, iTO e oTO) e três acústicos (iLA, iTA e

oTA), sendo quatro ramos transversais e 2 longitudinais. Na nomenclatura dos ramos “L” modo longitudinal, “A” significa modo acústico, “O” modo óptico, “T” modo transversal e as letras “i” e “o” identificam se o modo está no plano ou fora dele respectivamente. Na Figura 41 a) é ilustrado o diagrama de dispersão dos fônons no grafeno.

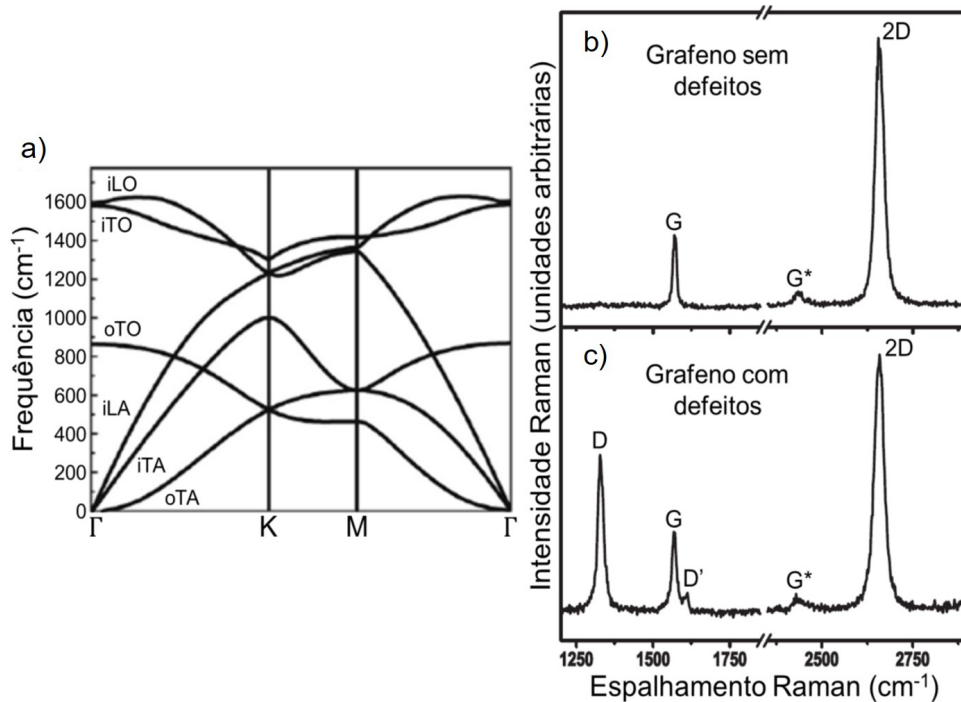


Figura 41 – a) Dispersão de fônons do grafeno. b) Espectro Raman típico de uma amostra de grafeno livre de defeitos. c) Espectro Raman típico de uma amostra de grafeno desordenada ou com defeitos (imagem em a) retirada e adaptada de [75] e as demais de [70].

O espectro Raman típico do grafeno é apresentado na Figura 41 b). Os picos mais intensos são das bandas G (1582 cm^{-1}) e 2D (2700 cm^{-1}). Há outro pico em, aproximadamente, 2400 cm^{-1} que é denominada banda G*. No caso de uma amostra com defeitos, podemos observar outras duas bandas denominadas D e D' em torno de 1350 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} respectivamente, como indicado na Figura 41 c).

Os principais processos de espalhamento Raman em grafeno estão ilustrados na Figura 42. A banda G tem sua origem em um espalhamento de primeira ordem, esta banda está presente em todos os sistemas de carbono que possui hibridização sp^2 . Ela é associada à fônons duplamente degenerados (iLO e iTO) no ponto Γ . As bandas D, D' e 2D (G' na figura) são processos de segunda ordem, nos quais o elétron é espalhado dentro do próprio cone de Dirac (espalhamento intra-vale), ou de um cone para outro (espalhamento

inter-vale). A banda D é devido a um espalhamento inter-vale por um defeito e um fônon iTO. A banda D' é devido a um espalhamento intra-vale por um fônon iLO e um defeito.

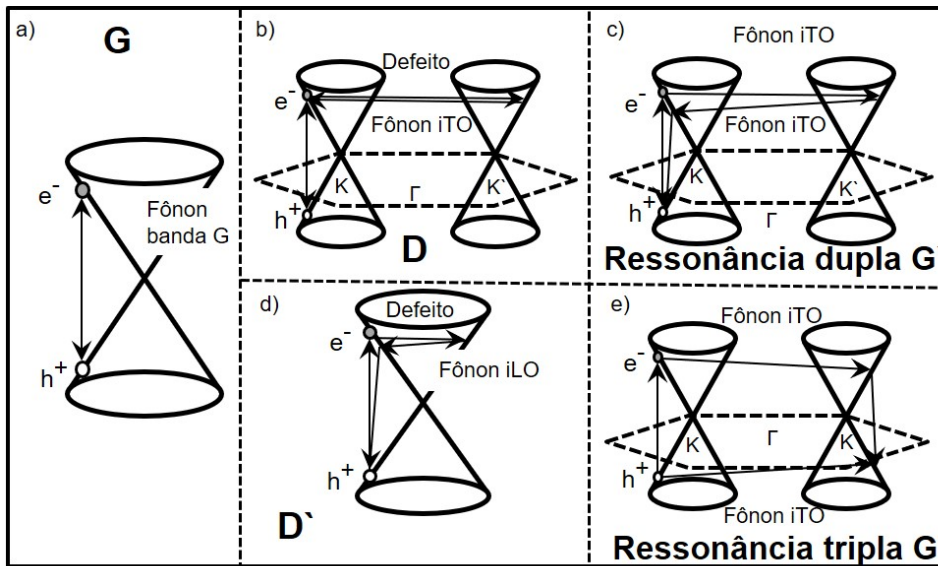


Figura 42 – Representação esquemática dos processos de espalhamento Raman em grafeno. a) Espalhamento de primeira ordem que dá origem à banda G. b) Espalhamento de segunda ordem com um fônon dando origem à banda D. c) Espalhamento de segunda ordem com dois fônons dando origem à banda 2D ou G'. d) Espalhamento de segunda ordem com um fônon dando origem à banda D'. e) Esquema de uma possível ressonância tripla dando origem à banda 2D ou G'. Imagens construída baseada em [17].

5 Resultados

Nesse capítulo apresentamos os resultados obtidos nos dois trabalhos realizados durante o período de doutorado. Ambos os trabalhos estão relacionados com o uso do grafeno em interfaces líquidas e sua aplicação como membrana.

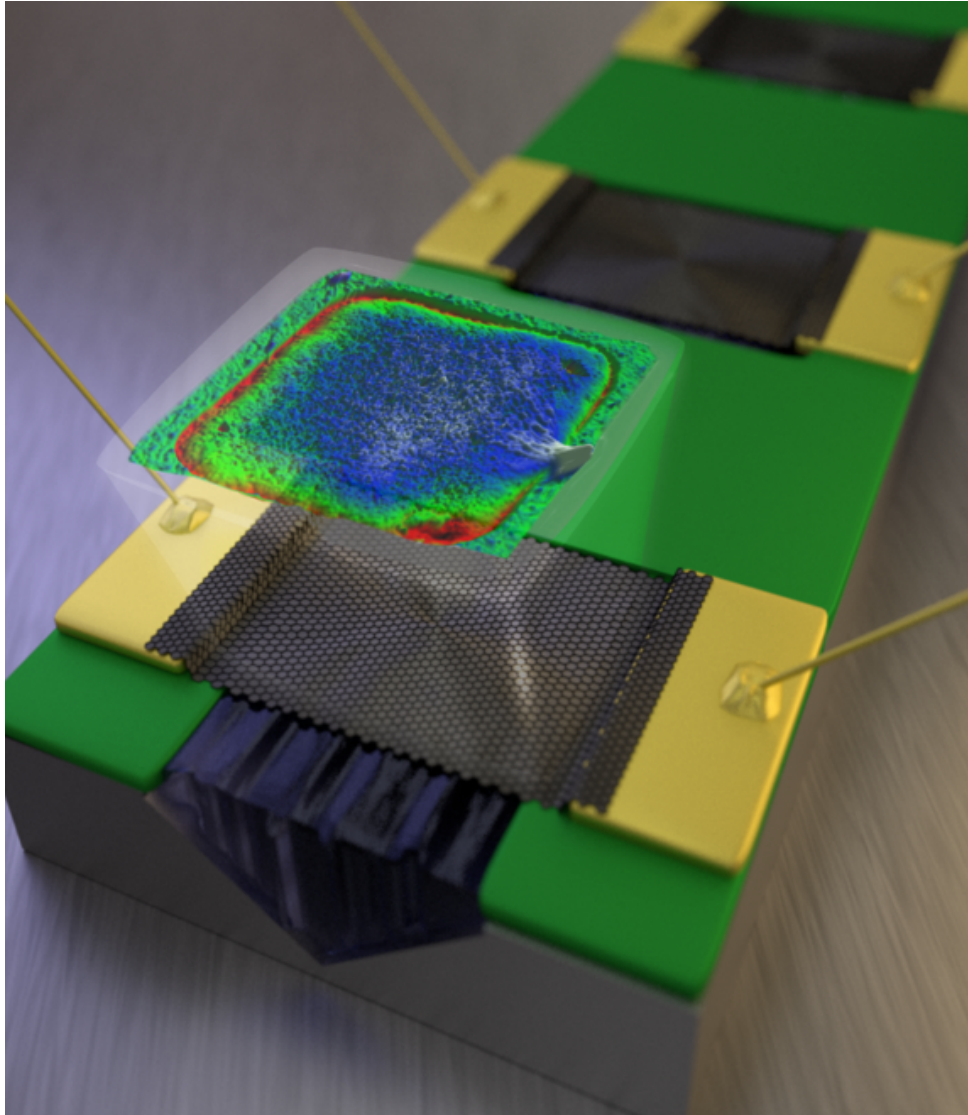


Figura 43 – Modelo 3D do dispositivo. Destacamos a possibilidade de aplicação de duas técnicas simultaneamente; medidas elétricas através dos contatos metálicos (dourado) e topográficas com AFM.

Em uma primeira abordagem, aplicamos o grafeno em uma plataforma com arquitetura microfluídica, descrito na seção 3.3 do capítulo 3, fabricado no Departamento de Física da UFMG em parceria com o Centro de Circuitos e Semicondutores da UNICAMP.

Essa plataforma permite medir as propriedades elétricas da membrana de grafeno suspensa em interação com água DI, utilizando técnicas de espectroscopia Raman, AFM e medidas elétricas. Na Figura 43 ilustramos um modelo 3D da plataforma microfluídica utilizada, evidenciando a possibilidade de aplicação em duas técnicas simultaneamente, que são: medidas elétricas e topográficas.

Alguns trabalhos experimentais indicam que o processo de transferência de carga que ocorre entre o grafeno e as moléculas de água é altamente dependente do substrato abaixo do grafeno, [82,83]. Por outro lado, outros trabalhos teóricos indicam que a água não transfere cargas para o grafeno e que apenas em situações específicas podem induzir uma mudança no nível de Fermi [46,84], concluindo que o grafeno (na ausência do substrato) é muito pouco sensível à presença de água. Assim, acreditamos que um entendimento preciso do comportamento eletroquímico da interface água/grafeno é fundamental para o desenvolvimento de novos e dispositivos elétricos, mecânicos e ópticos que utilizam grafeno.

Em uma segunda abordagem desenvolvemos uma plataforma especialmente projetada para análise em infravermelho, em nanoescala, de elementos químicos e biomoléculas em ambiente aquoso. Tal plataforma visa suprir a necessidade de aprimoramento, e desenvolvimento de novas técnicas, que possam ser utilizadas para estudos bioquímicos, biológicos e farmacêuticos. A principal vantagem dessa abordagem é que a plataforma é projetada para usar o grafeno como uma janela óptica que faz a interface entre célula líquida e ambientes secos.

5.1 Sensor eletromecânico de água usando grafeno: o *Wetristor*

É fácil entender que adsorção de íons na interface solução/metal, pode induzir uma mudança da dopagem no grafeno, uma vez que este íon muda a configuração da dupla camada formada na interface, além de possíveis processos de transferência de carga [29]. Porém, mecanismos de dopagem por pequenas moléculas de H₂O ou ar foram menos exploradas, e portanto, existe uma deficiência na compreensão deste mecanismo e consequentemente menos testes com essas moléculas [18,85].

Wehling e Leenaerts, em trabalhos independentes, utilizaram a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*) para mostrar que moléculas de H₂O adsorvidas no grafeno, na ausência de substrato, não apresentam níveis de energia

perto do CNP.

Além disto, Wehling e Leenaerts mostraram que, apenas grandes concentrações de moléculas altamente orientadas poderiam induzir uma mudança no nível de Fermi do grafeno, através do campo de dipolo da água). Também concluíram que, moléculas de H₂O presentes entre o grafeno e o substrato (SiO₂) interagem com as bandas de defeitos ou impurezas do substrato, deslocando significativamente as bandas de defeitos em relação às bandas do grafeno. Concluindo que o grafeno suspenso, livre de substrato, é muito pouco sensível à presença de água.

Por outro lado, Giulia Galli *et al.* [86], usaram primeiros princípios para estudar água confinada entre camadas de grafeno. Além de estudar a água líquida em contato com o grafeno, o grupo também investigou a interação de uma única molécula de água com um plano de grafeno, considerando diferentes temperaturas. Enquanto em $T = 0$ uma molécula de água dificilmente se liga a grafeno, para configurações correspondentes a T finito, encontraram uma energia de ligação de $1 - 2\text{kcal/mol}$. Nas configurações de alta T, a energia térmica induz distorções de ligação na folha de grafeno e na molécula de água, resultando em dipolos locais (transferência de carga) que fortalecem a interação água/grafeno.

Voltando agora a atenção para a interface grafeno/liquido, os trabalhos teóricos indicam que o efeito das moléculas de água no grafeno é fortemente influenciado pelo substrato no qual o grafeno se encontra e, até então, todos os trabalhos experimentais fazem uso de um substrato. Por exemplo, Levesque *et al.* [18], que em um estudo experimental mostraram a relação entre o substrato SiO₂ e o efeito de dopagem tipo-p do grafeno em condições atmosféricas e em vácuo.

A Figura 44 apresenta dois resultados obtido por Levesque. Nessa figura, em a), exhibe um resultado de *back gate* de um dispositivo GFET construído sobre SiO₂, em um ambiente úmido (curva azul) e em vácuo (curva vermelha), onde fica evidente o deslocamento de CNP. Em b), exhibe o resultado de um dispositivo semelhante, mas construído sobre *parlylene* (que é um substrato hidrofóbico), neste caso o deslocamento do CNP não ocorre, confirmando a influência da umidade e do substrato nas propriedades elétricas do grafeno.

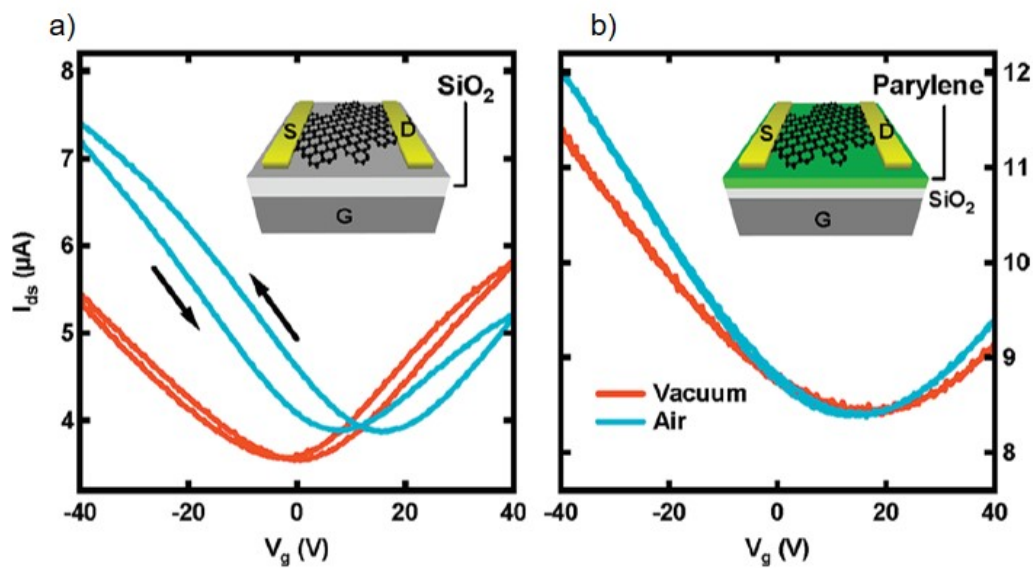


Figura 44 – Efeito da umidade em dispositivo GFET com diferentes substratos: a) grafeno em SiO_2 e b) grafeno em parylene; linhas vermelhas, medidas em vácuo à temperatura ambiente; linhas azuis no ar. As setas indicam a direção da aplicação de tensão de *gate* (V_G). Figura retirada de [18].

Realizamos medidas similares às de Levesque, com o intuito de aferir a mudança da resistividade do grafeno sobre SiO_2 na presença de água líquida. Construímos um dispositivo de grafeno sobre SiO_2 , aplicamos uma tensão fixa na fonte e monitoramos a corrente no dreno enquanto adicionamos água DI ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) sobre o grafeno, conforme mostra a Figura 45 a). Note que a resistividade do grafeno reduz em aproximadamente 18% do valor inicial quando colocamos água DI sobre o grafeno, o que corrobora com o resultado de Levesque. As Figuras 45 b) e c) exibem o esquema de medida e uma imagem óptica do dispositivo, respectivamente.

A escassez de trabalhos experimentais, sem o uso de substrato, que investigam a influencia da água no grafeno suspenso, serve como motivação para execução deste trabalho experimental, onde são realizadas medidas elétricas e de espectroscopia Raman em membranas de grafeno suspensas (grafeno/ar) em contato com água DI (grafeno/água).

No entanto, como discutido na seção 2.5, estão presentes no grafeno suspenso rugas e dobras que interferem nas suas propriedades elétricas e mecânicas. Além disso, G. Ferrari *et al.* mostraram que, utilizando um dispositivo com a mesma arquitetura, quando temos água no canal a membrana fica com um aspecto estufado, mais alta e um comportamento global é observado: Em uma mesma membrana, sua dispersão de altura com água no

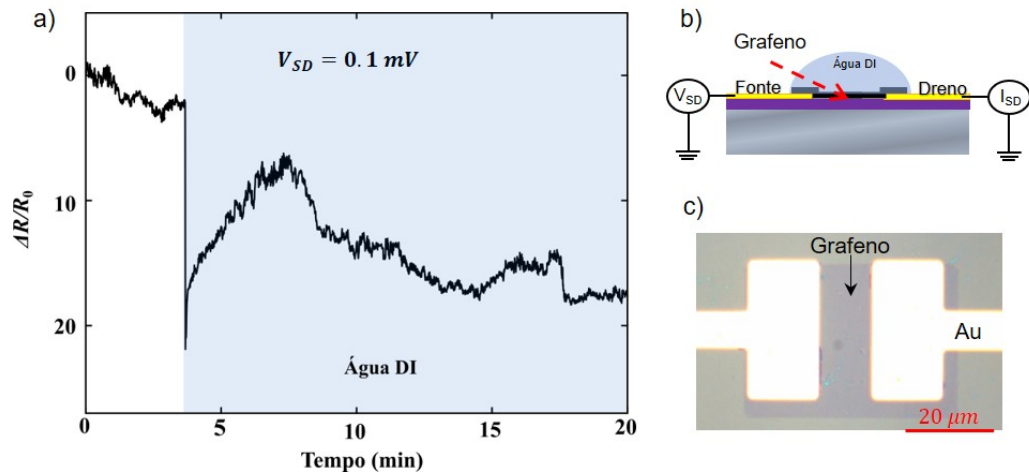


Figura 45 – Efeito da água no grafeno sobre SiO_2 . a) Mudança da resistência do grafeno sobre SiO_2 quando é colocado água DI sobre o grafeno. b) Esquema de realização da medida elétrica. c) Imagem óptica do dispositivo.

canal é sempre maior que com ar. Podemos visualizar esse resultado na Figura 46, (a)-(d). Nela é apresentada os resultados de medidas de AFM das membranas e em (e) e (f) uma ilustração da membrana inflada pela água.

Essa mudança na conformação das membranas de grafeno pode implicar em uma mudança das suas propriedades elétricas. Para suprimir os possíveis efeitos morfológicos nas membranas desenvolvemos 3 tipos de dispositivos com canal microfluídico: i) com o grafeno suspenso livre, ii) com um floco de h-BN transferido para cima do grafeno, iii) com um filme de PMMA por cima do grafeno, ilustrados na Figura 47 a) b) e c), respectivamente. Estes dois substratos rígidos (h-BN e PMMA), impedem que a membrana possa mudar seu estado conformacional.

A escolha desses dois materiais (h-BH e PMMA) tem a motivação nos trabalho de Wehling *et al.* e Leenaerts *et al.* [84,87].

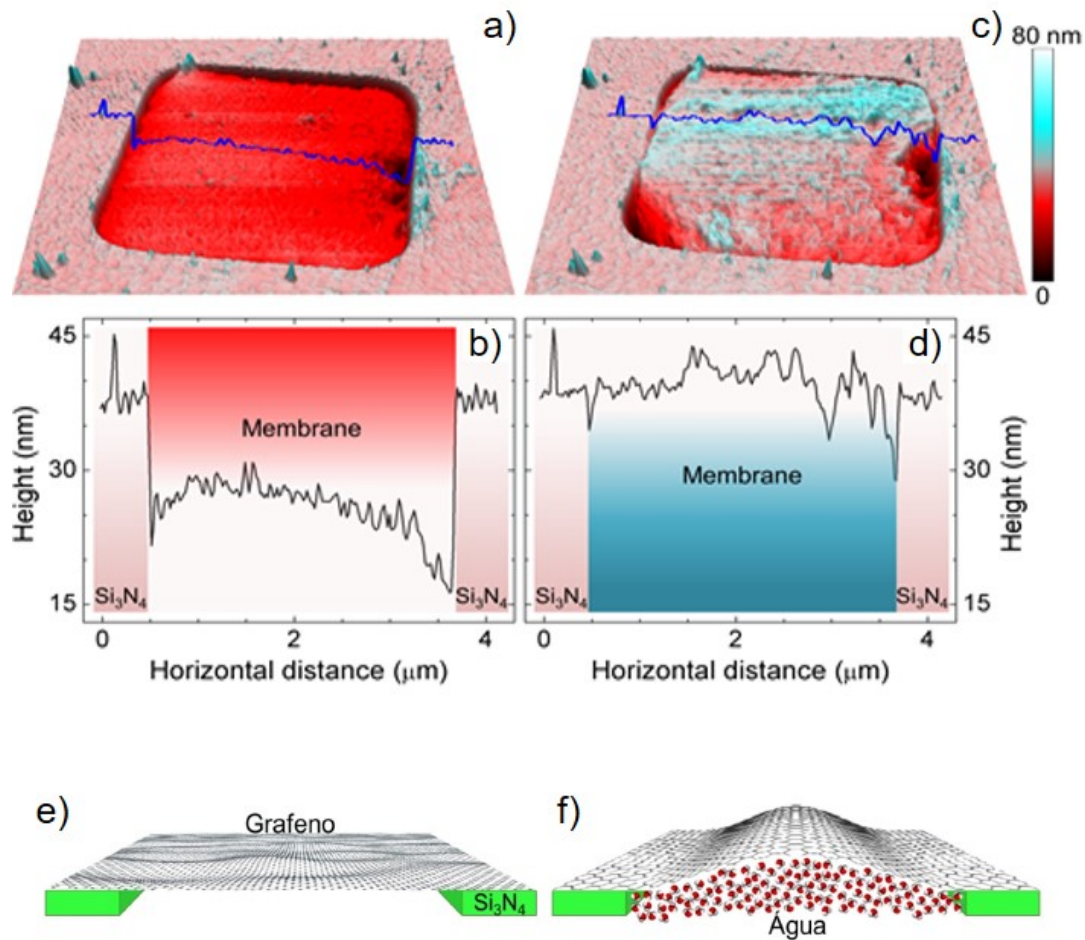


Figura 46 – Imagens de AFM no modo contato intermitente da mesma membrana com (a) ar e (c) água no canal. (b) e (d) são os perfis de altura representados em azul em (a) e (c) respectivamente. (e) Ilustração do grafeno suspenso sem água por baixo e em (f) ilustração do grafeno inflado quando há água. Imagem retirada de [9].

O papel do h-BN é fornecer uma tampa eletricamente inerte e rígida que dificulta as deformações fora do plano [33, 88, 89]. Para melhor investigar a influência da tampa, empregamos o PMMA como uma tampa que, conhecidamente, interage com o grafeno [90].

5.1.1 Gate eletroquímico

Com a finalidade de apurar se a água dentro do canal “toca” a membrana de grafeno acima, realizamos medidas de *gate* eletroquímico em todos os dispositivos. Nessa medida, fixamos uma tensão V_{SD} em 100 mV enquanto monitoramos a corrente através do grafeno, variando a tensão de *gate*, V_G no eletrodo de Ag/AgCl submerso na água DI.

Como discutido na seção 4.1, a superfície carregada induz cargas opostas em uma

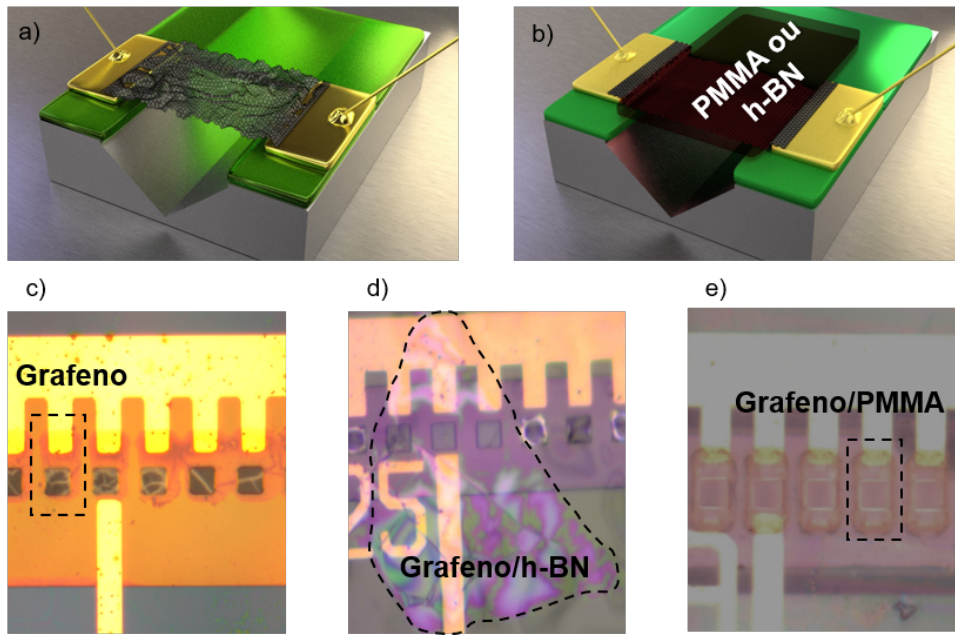


Figura 47 – Modelo 3D dos dispositivos e imagens ópticas dos dispositivos: a) Modelo 3D do dispositivo com grafeno suspenso livre. b) Modelo 3D do dispositivo com h-BN ou PMMA sobre o grafeno. c), d) e e) imagens ópticas dos dispositivos com grafeno suspenso, grafeno com h-BN por cima e com PMMA por cima, respectivamente.

solução em contato com ela, formando uma dupla camada de cargas na interface. Assim, o número de cargas nessa interface pode ser modulado através da aplicação de tensão de *gate*. Portanto, ao aplicar V_G diferentes, distintas quantidades de carga são induzidas na interface. Em outras palavras, aplicando um potencial de *gate*, é possível modificar a concentração de portadores de cargas no grafeno e, portanto, sua condutividade.

Realizamos experimentos variando o potencial da *gate* através de um eletrodo Ag/AgCl até 800 mV e monitoramos a corrente no dreno, I_{SD} . Os gráficos de corrente \times tensão de *gate* resultantes, para os 3 tipos de dispositivos diferentes (grafeno suspenso, grafeno/h-BN e grafeno/PMMA) são exibidas na Figura 48 (b)-(g).

Como pode ser visto, ocorre a modulação da corrente elétrica no grafeno nos três tipos de dispositivos. Conforme discutido na seção 4.1, esse resultado indica que o líquido dentro do canal toca o grafeno acima deste ou, pelo menos está próximo o suficiente, permitindo uma formação da dupla camada de cargas [29]. De acordo com os resultados apresentados, o grafeno está dopado tipo-p, que é um resultado esperado devido ao processo de transferência de grafeno sobre o cobre para o substrato envolve PMMA, que promove

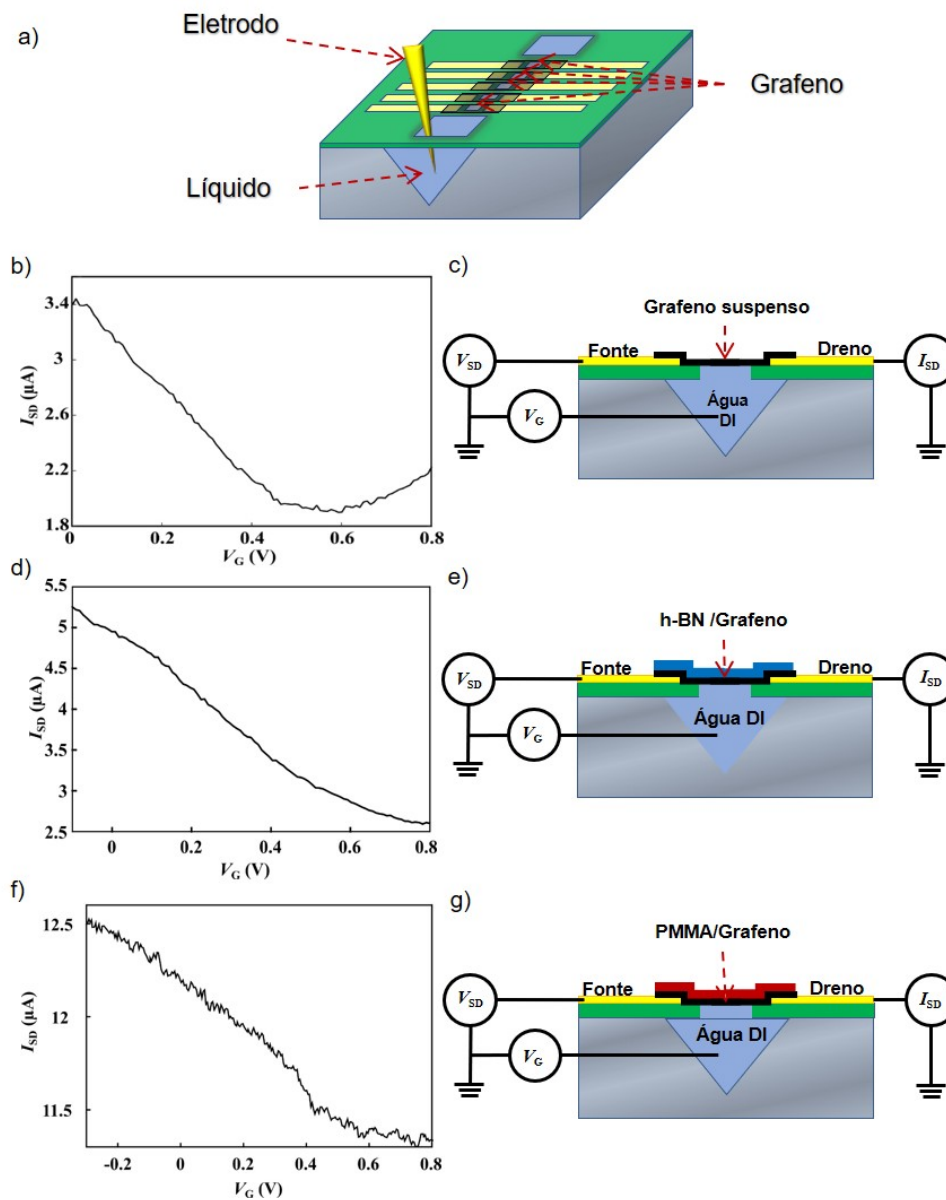


Figura 48 – Medidas de *gate*. a) Esquema de como são realizadas as medições. Medida de *gate* com água DI e esquema da medida para: b) e c) grafeno suspenso; d) e e) grafeno com h-BN por cima e f) e g) grafeno com PMMA por cima.

essa dopagem extrínseca no grafeno.

Para investigar se ocorre fuga de corrente entre a água e o grafeno, foram realizadas medidas nas quais a tensão de fonte passa a ser aplicada na água DI dentro do canal ao invés do contato metálico, enquanto isso é monitorado a corrente no dreno do dispositivo. A Figura 49 exhibe o resultado e a configuração desta medida.

A corrente de fuga é da ordem de nano Ampère. Portanto, mil vezes menor que as corrente obtidas nas medidas de *gate* eletroquímico, logo, a corrente de fuga não tem

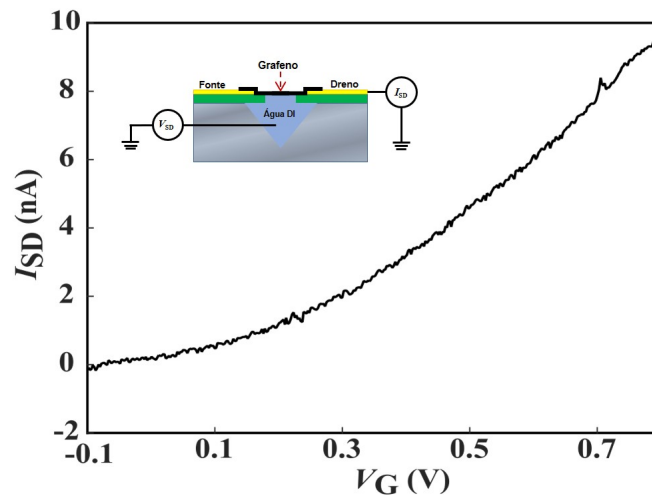


Figura 49 – Corrente de fuga da água DI para o Dreno. O *inset* ilustra a configuração da medida.

influência em nossos resultados.

5.1.2 Resposta elétrica da membrana de grafeno na presença da água

Agora, a atenção é voltada para o efeito da água na resistência elétrica do grafeno suspenso quando o canal é preenchido por água DI. A intenção é investigar a capacidade do grafeno de “sentir” eletricamente a presença da água, em tempo real. É importante ressaltar que este tipo de medida: aferição da mudança do transporte de cargas no grafeno quando este passa a ser uma membrana divisória entre duas interfaces (ar e água), está sendo reportado pela primeira vez.

Realizamos medidas elétricas nas quais monitoramos a corrente elétrica na membrana de grafeno suspenso em função do tempo, mantendo a tensão (V_{SD}) fixa em 100 mV, e em um determinado momento adicionamos água DI no canal. A Figura 50 a) apresenta um dos resultados obtidos e em b) e c) o esquema da medida.

Com o objetivo de uma melhor visualização do efeito da água na resistência do grafeno, optamos por apresentar os resultados em um gráfico de variação da resistividade ($\Delta\rho$) dividido pela resistividade inicial (ρ_0), ou seja, $\Delta\rho/\rho_0$, em função do tempo.

A Figura 51 exibe os resultados obtidos em outras 4 membranas.

As Figuras 50 e 51 revelam que a resposta elétrica da membrana de grafeno muda

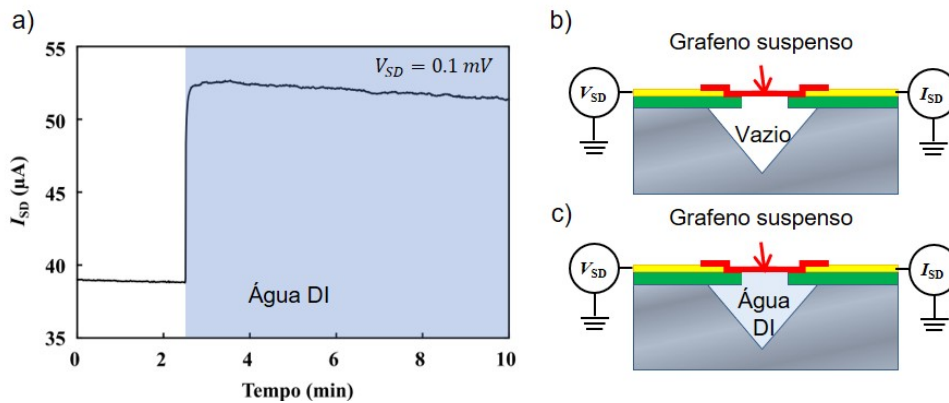


Figura 50 – a) Corrente elétrica em função do tempo. V_{SD} é mantido em 100 mV, a faixa azul indica quando o canal está com água. b) e c) Esquema de como é realizado a medida elétrica.

drasticamente quando a água enche o canal (região azul). Uma redução muito significativa (de até 35%) na resistividade elétrica é observada.

Para verificar se o processo de redução da resistividade é reversível, uma tensão V_{SD} é mantida fixa em 100 mV, a corrente no dreno é monitorada em função do tempo enquanto a água é inserida no canal e espera-se que o canal fique seco naturalmente. O resultado obtido é exibido na Figura 52, as faixas em azul indicam quando o canal contém água DI.

Inicialmente o canal está completamente seco, (1), após 5 minutos a água DI é adicionada ao canal e observa-se que a resistividade diminui para aproximadamente 45% abaixo do valor inicial, (2). Quando o canal seca, a resistividade aumenta para cerca de 40% menor que o valor inicial, indicando que o processo pode não ser reversível ou que a membrana possa estar em uma nova situação conformacional de equilíbrio, (3). Após 100 minutos, a água é novamente adicionada ao canal, (4), a resistividade atinge valores 45% menor que o valor original em (1), e aumenta novamente quando o canal começa a secar, (5).

Ainda na Figura 52, espera-se o canal secar por 24 horas, após esse tempo a resistividade atinge aproximadamente 20% menor que a inicial (com canal seco). Ao adicionar água ao canal (6), a resistividade atinge novamente valores próximos a 45% menor que o valor inicial. À medida que o canal seca, a resistividade aumenta até atingir valores de 20%, (7), ou seja, aguardando um longo período de tempo, a membrana aparenta possuir uma nova posição conformacional e a partir desse ponto, o processo de redução da

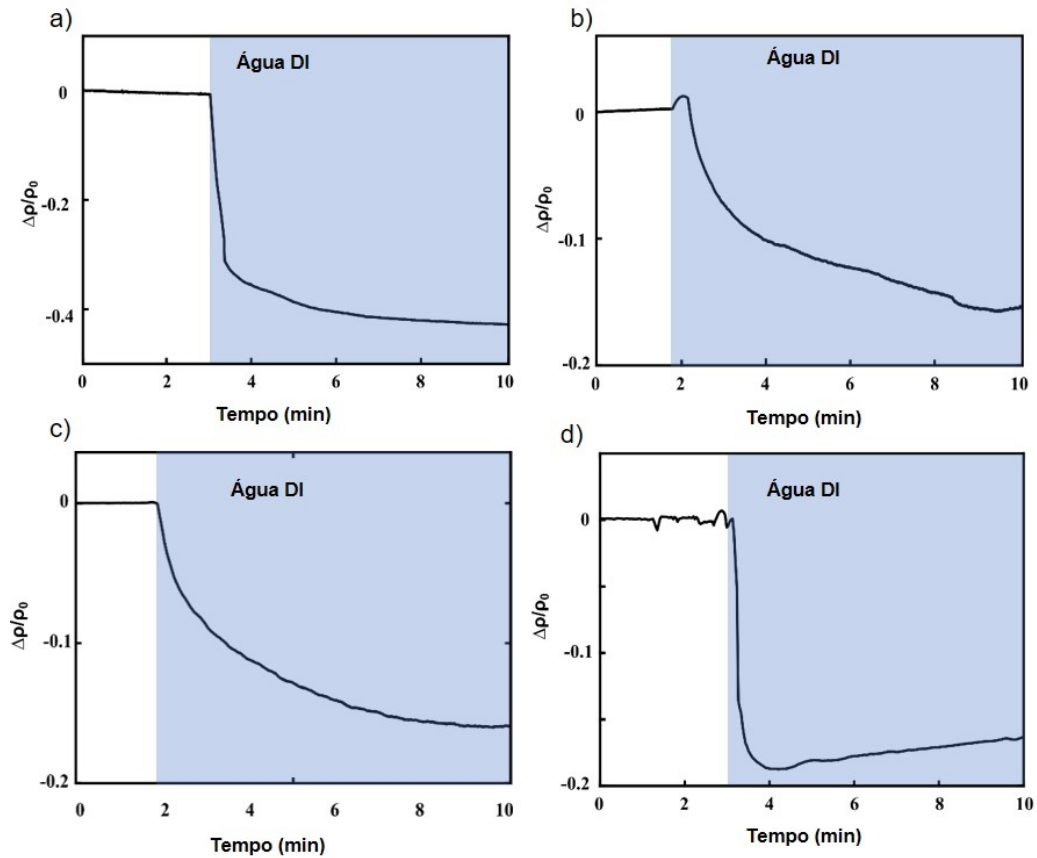


Figura 51 – Diferentes resultados de variação da resistividade, de diferentes membranas de grafeno suspensas, quando é adicionado água no microcanal. Todos os resultados indicam redução da resistividade.

resistividade passa a ser reversível.

Vamos analisar o efeito da variação da resistividade, considerando que a condutividade no modelo de Drude é dada por:

$$\sigma = e(n_e\mu_e + n_b\mu_b). \quad (5.1)$$

Onde e é a carga do elétron, n_e e n_b são as densidades de elétrons e buracos respectivamente e μ_e e μ_b são as mobilidades de elétrons e buracos respectivamente. Os resultados até o momento indicam duas possibilidades:

Hipótese 1: A água, dentro do canal, dopa o grafeno aumentando a densidade de elétrons ou buracos.

Hipótese 2: A água, ao tocar o grafeno muda a conformação deste, removendo dobras, rugas e ondulações melhorando a mobilidade de elétrons e buracos da membrana de grafeno.

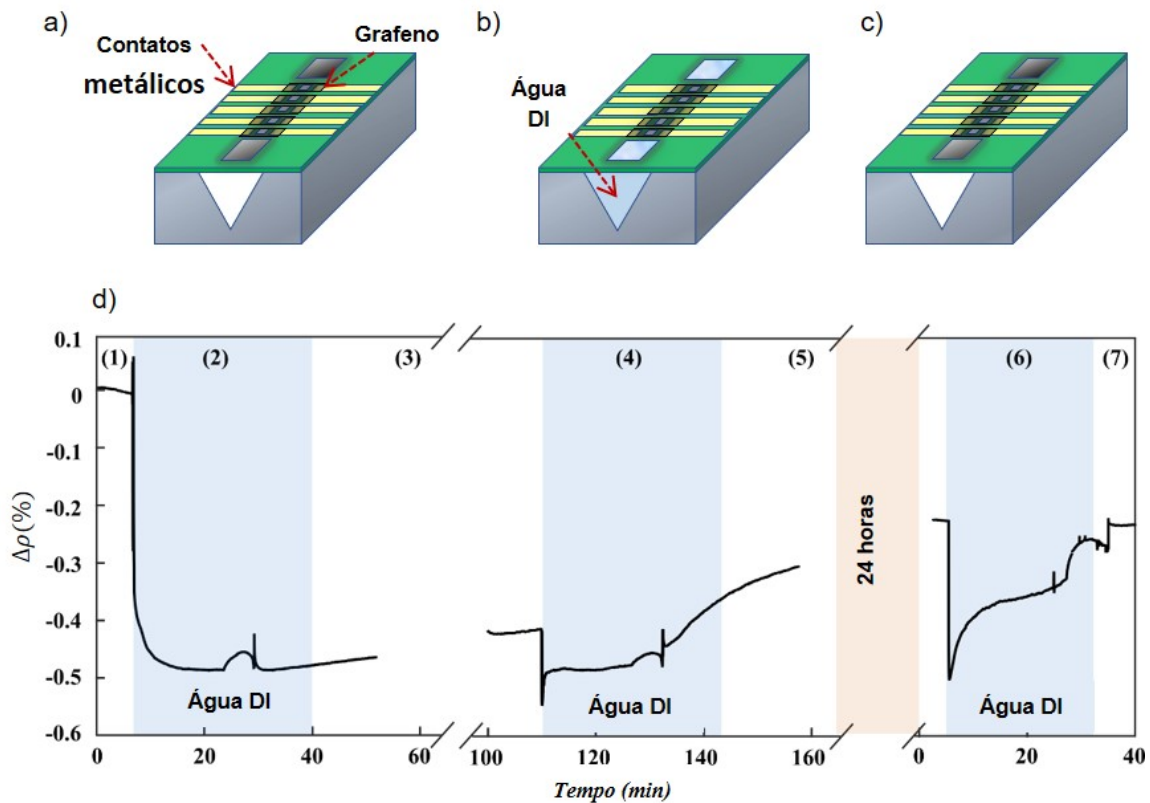


Figura 52 – Corrente elétrica no dreno enquanto adiciona-se água no microcanal. a) Microcanal sem água. b) Canal com água. c) Microcanal seco após 24 horas. d) Medida da corrente no dreno em função do tempo (tensão do V_{SD} é mantida em 0,1 V). As faixas azuis indicam quando existe água no canal.

A hipótese 1 pode ser enfraquecida realizando o mesmo tipo de medida nos dispositivos que possuem h-BN ou PMMA por cima do grafeno. Pois, se a redução da resistividade for visualizada quando o h-BN (que é inerte) estiver por cima do grafeno indicará que ocorreu a transferência de carga. Essa medida é apresentada na Figura 53.

A Figura 53 a) mostra a resposta elétrica da membrana de grafeno livre (curva vermelha) em comparação com a membrana de grafeno com um floco de h-BN por cima do grafeno ou com PMMA por cima do grafeno. Novamente, a resposta elétrica da membrana de grafeno é definida pela mudança na resistividade ($\Delta\rho$) quando a água é adicionada ao canal microfluídico, normalizada pela sua resistividade inicial medida no ar (ρ_0). Uma redução significativa ($\sim 25\%$) na resistividade elétrica é observado apenas em dispositivos com grafeno suspenso, sem a presença de uma tampa rígida (h-BN ou PMMA). A curva azul exibe o comportamento da resistividade do grafeno com um floco de h-BN transferido sobre ele, quando a água é adicionada no canal, nesse caso, a resposta elétrica do grafeno

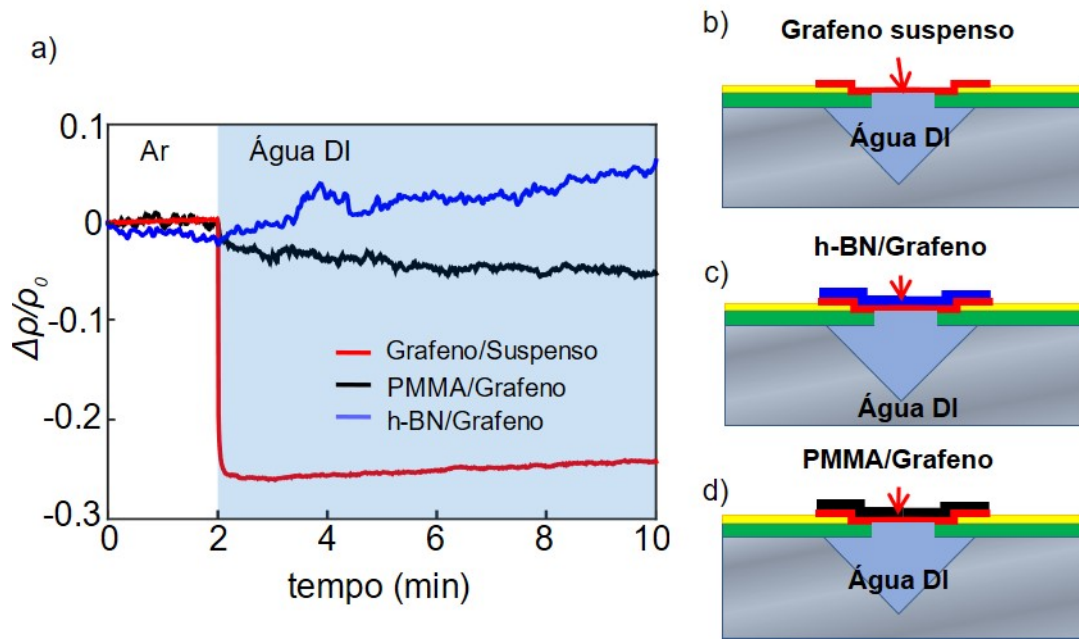


Figura 53 – Resultado, normalizado, da resistividade da membrana de grafeno em função do tempo. A região azul define o momento em que a água foi adicionada ao canal. A tensão foi fixada em 100 mV. A curva vermelha corresponde a uma membrana de grafeno suspensa livre, enquanto a curva azul (preta) está relacionado à membrana de grafeno coberta com h-BN (PMMA). Configuração esquemática de cada dispositivo: b) Membrana de grafeno em suspensão livre, c) Membrana de grafeno com tampa h-BN e d) Membrana de grafeno com tampa de PMMA.

varia pouco. A curva em preto exhibe o resultado obtido quando o PMMA encontra-se sobre o grafeno e neste caso é possível notar uma pequena redução (8%) da sua resistividade.

Tal resultado corrobora os trabalhos teóricos de Wehling *et al.* e Leenaerts *et al.*, indicando que a água sozinha não promove a transferência de cargas para a membrana de grafeno. Uma vez que, qualquer processo de transferência de carga deveria causar uma variação na resistência do grafeno sob o h-BN ou do PMMA.

5.1.3 Espectroscopia Raman

Uma vez que, o efeito de Raman ressonante no grafeno (Eq. 4.28) ocorre na região dos cones do Dirac, os picos do espectro Raman do grafeno são sensíveis às perturbações nos estados eletrônicos. Essa sensibilidade pode ser vista através de medidas de espectroscopia Raman, uma ferramenta versátil para caracterizar o número da camada e a ordem de empilhamento do grafeno de poucas camadas, discutido na subseção 4.4.3, [56, 91]. Além

destas aplicações, a assinatura da dependência da dopagem do grafeno pode ser observada nos modos 2D e G, que são de particular interesse aqui, pois fornecem um “monitor” para a densidade de cargas no grafeno [92].

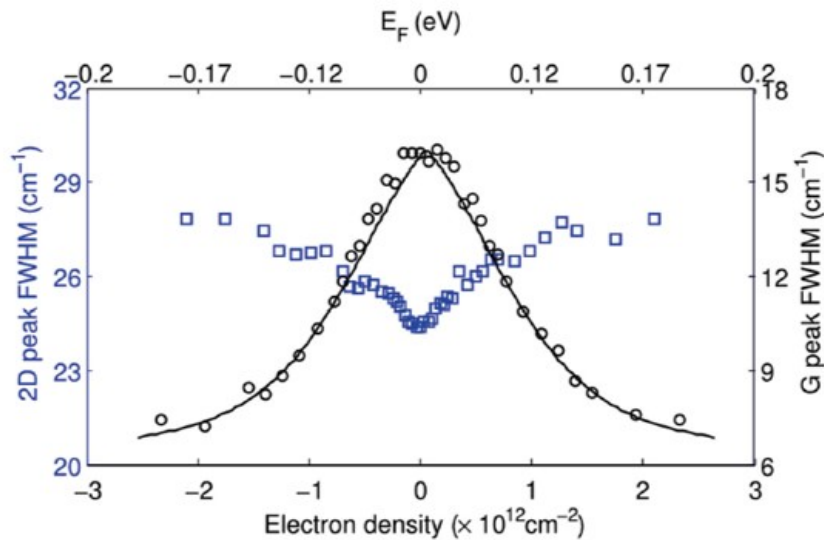


Figura 54 – Larguras obtidas dos modos Raman 2D (quadrados azuis) e G pico (círculos pretos) como funções da densidade de carga. Figura retirada de [19].

A banda G é um processo Raman de primeira ordem (Figura 42) associado à criação de fônons óptico no centro da zona de Brillouin. Em estudos experimentais, um estreitamento e um *Blue Shift* do pico G foram observados quando o nível de Fermi do grafeno é ajustado distante do PNC [92]. Em [19], Yilei Li, obteve os resultados das larguras a meia altura das bandas G e 2D em relação à dopagem do grafeno encapsulado com h-BN. Tal resultado é exibido na Figura 54. Essa figura exhibe as larguras medidas dos picos Raman 2D (quadrados azuis) e G pico (círculos pretos) em funções da densidade de cargas. Os resultados teóricos são mostrados como linhas sólidas pretas.

Os resultados, obtidos por Li apontam que, para o grafeno com concentração de cargas na ordem de 10^{12} cm^{-1} , a largura da banda G diminui com o aumento da concentração de cargas e a largura da banda 2D aumenta com a concentração de cargas. Note que, essa diferença de comportamento entre as bandas, faz com que a análise dos resultados através do estudo das larguras, uma boa estratégia para a verificação da mudança na concentração de portadores de cargas no grafeno.

Por outro lado, Neumann em [20] também estudou o comportamento das posições

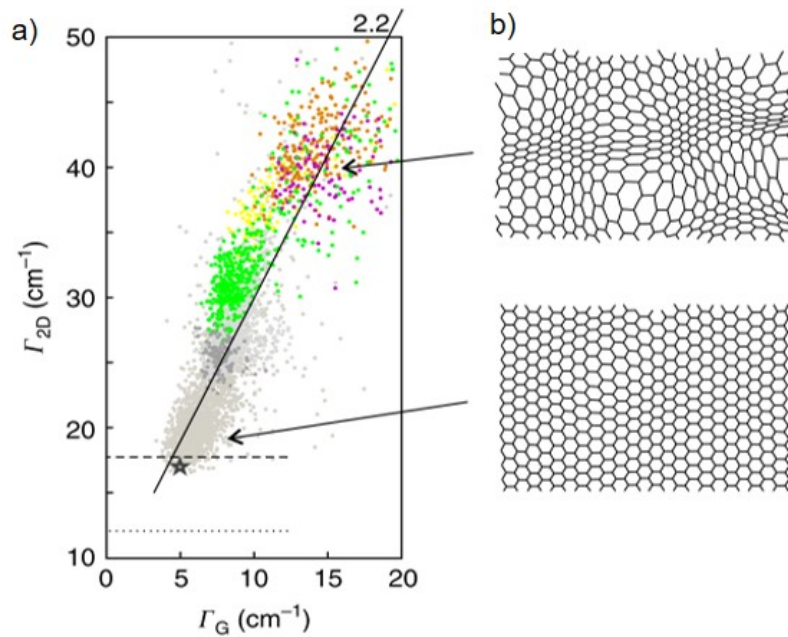


Figura 55 – a) Os pontos de dados em cinza são dados obtidos com campo magnético de 8 T. Os dados coloridos são registrados em quatro folhas de grafeno CVD diferentes no substrato de SiO_2 a 0 T. As linhas tracejadas e pontilhadas indicam os valores calculados de Γ_{2D} a partir de cálculos de DFT, incluindo interações de elétron-fônon e fônon-fônon (linha pontilhada) e ampliação de elétron-fônon, elétron-elétron e fônon-fônon (linha tracejada). c) Duas ilustrações esquemáticas das variações de deformação em escala nanométrica (em cima: grandes variações; embaixo: pequenas variações). Imagem retirada de [20].

das larguras das banda G e 2D, mostrando que é possível obter informação a respeito da distribuição de *strain* local e do nível de “planicidade” da membrana de grafeno ao analisar a correlação entre a largura das bandas 2D e G. Com auxílio de um campo magnético intenso (8 T), foram suprimidos os efeitos dos portadores de cargas (uma vez que ocorre a quantização dos estados eletrônicos nessas condições), dessa forma apenas efeitos de variação de *strains* podem alterar as larguras das bandas. Concluindo que a correlação da largura destas bandas tem uma assinatura da distribuição estatística dos *strains* locais.

Essa distribuição, ao ser colocada em um gráfico de “Largura da banda 2D” por “Largura da banda G”, seguem uma linha de inclinação de 2,2. Esse resultado obtido por Neuman é apresentado na Figura 55. Nessa figura, os dados coloridos são registrados em quatro folhas de grafeno CVD diferentes no substrato de SiO_2 a 0 T, vale a pena ressaltar que são amostras de grafeno similares às usadas no trabalho desta tese. A estrela representa a largura intrínseca das bandas G e 2D, significando que quanto mais longe da

estrela, mais dobrado/enrugado o grafeno está, esse efeito é representado na Figura 55 b).

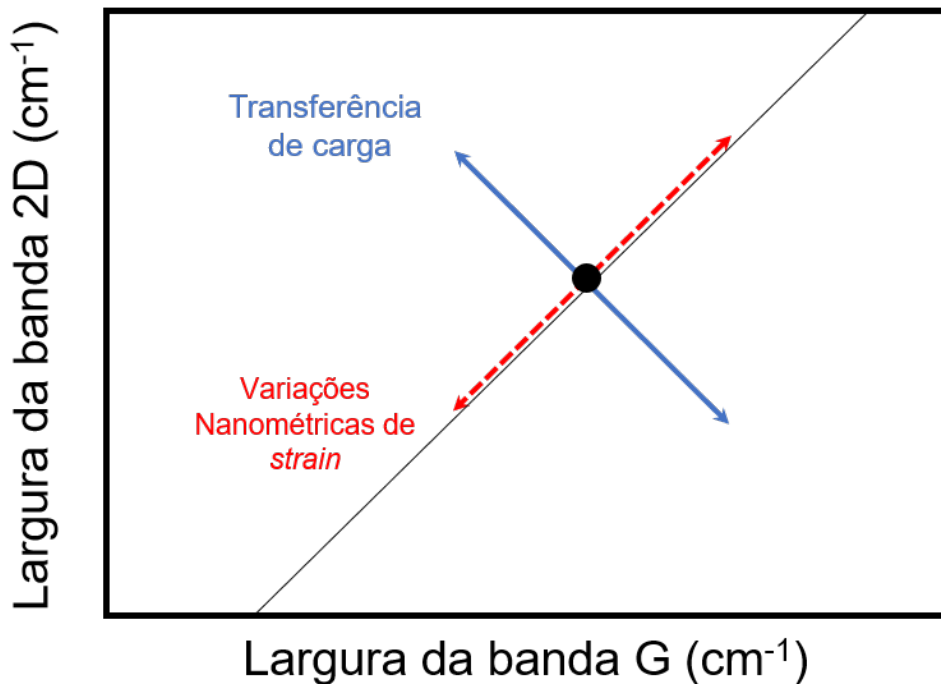


Figura 56 – Esquema ilustrativo do resultado esperado para a largura das bandas G e 2D com base nos trabalhos de Neumann e Yilei Li.

Tendo em vista a discussão acima, dos trabalho de Yilei Li e Neumann, podemos concluir que as larguras das bandas G e 2D se comportam de formas diferentes relação a transferência de carga e mudança de *strain* local. Resumindo, o processo de transferência de carga diminui a largura da banda G e aumenta a largura da banda 2D enquanto variações nanométricas de *strain* vão aumentar ou diminuir a largura das duas bandas simultaneamente. Esse resultado esperado é ilustrado pela Figura 56.

Fundamentado nesses trabalhos e discussões, podemos apresentar e discutir os resultados obtidos em nossas medidas de espectroscopia Raman. Nessas medidas, utilizamos um Witec Alpha300 com o comprimento de onda do laser de 532 nm, a potência de 3 mW e o *spot* de 3 μm . Essas medidas foram realizadas, após o processo de transferência, para avaliar a qualidade do processo de fabricação.

A Figura 57 exhibe um resultado típico do espectro obtidos nas membranas de grafeno suspenso na plataforma de microfluidica. A intensidade da banda 2D é aproximadamente duas vezes maior que da banda G, além disso, podemos observar uma pequena banda D que é comumente encontrado em amostras de grafeno CVD devido às fronteiras de

grãos [93].

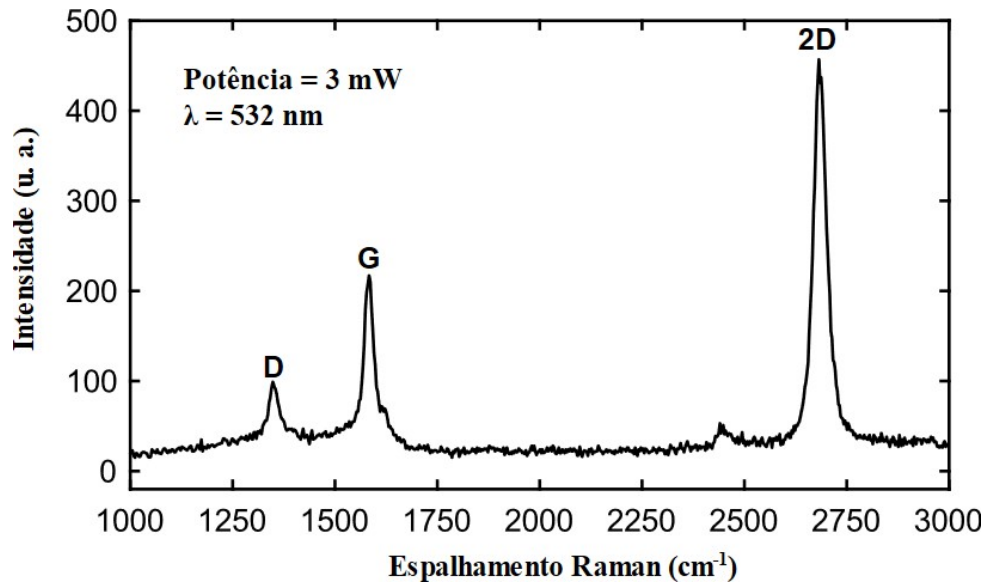


Figura 57 – Espectro Raman obtido no centro de uma membrana de grafeno suspensa.

Na Figura 58 (a) - (d) apresentamos os mapas da largura das bandas G e 2D com ar (água) no canal, respectivamente, com um floco de h-BN por cima. Cada mapa tem 40×40 medidas (espectros). As larguras foram obtidas usando um ajuste Lorentziano. Na Figura 58 e) apresentamos o gráfico de “Largura da banda 2D” por “Largura da banda G” com a membrana com h-BN por cima (à direita) e sem o h-BN (à esquerda) por cima, as estrelas são os “centros de massa” de cada conjunto de dados.

Na Figura 58 e), observamos que não há alteração significativa do centro de massa da distribuição da largura de banda 2D e G (as estrelas que são os centros de massa das duas nuvens). Por outro lado, o resultado apresentado no *inset* do gráfico da Figura 58 e) indica uma forte variação do *nanostrain* da membrana, resultado já obtido anteriormente por G. Ferrari em [94]. Note que, nesse gráfico (*inset*) o centro de massa da "nuvem de dados" se desloca para menores valores de largura de G e 2D.

Esses resultados evidenciam que a membrana de grafeno está, de fato, mecanicamente estável devido à presença do h-BN que inibe sua deformação mecânica. A análise Raman indica que a membrana de grafeno com h-BN por cima não possui grau de liberdade fora do plano (sem variação mecânica) e ocorre uma supressão do desenrugamento do grafeno pela água.

Portanto, a redução da resistividade só pode ser causada pelo desenrugamento da

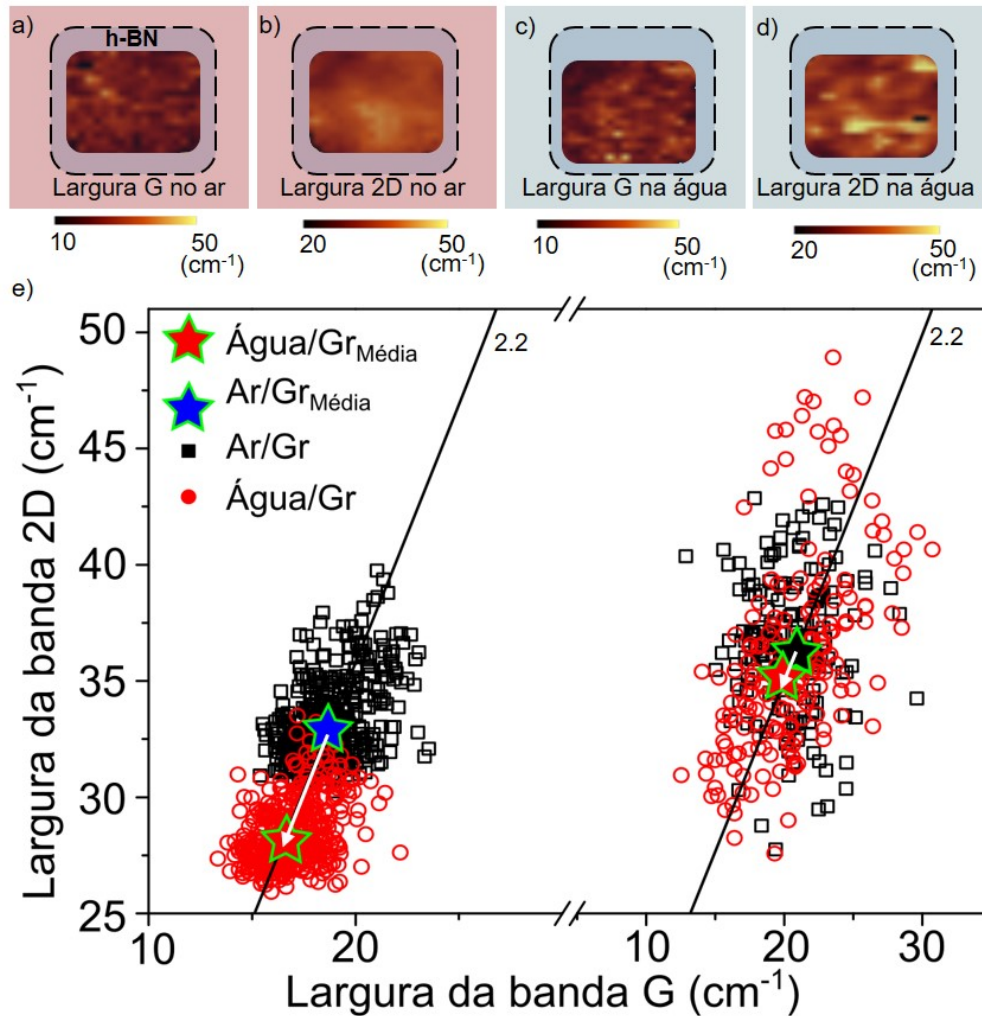


Figura 58 – Mapas Raman de grafeno com h-BN por cima. a) largura de banda G com ar e c) largura de banda G com água no canal. b) largura da banda 2D com ar e no canal d) largura da banda 2D com água no canal. e) Gráfico da largura de banda 2D \times largura de banda G para avaliar a deformação local nas membranas de grafeno com h-BN por cima. O *inset* exibe o resultado sem grafeno.

membrana de grafeno inflada, estudada e relatada por G. Ferrari em *Apparent Softening of Wet Graphene Membranes on a Microfluidic Platform* [94], já que rugas e ondulações são centros de espalhamento de elétrons. Conseqüentemente, sua redução mecanicamente induzida via inchaço da membrana, exposto na Figura 46, causa um aumento na condutividade do grafeno via aumento de sua mobilidade.

Katsnelson e Geim propuseram que as ondulações podem ser uma fonte de espalhamento de elétrons em membranas de grafeno e, portanto, afetam seu transporte elétrico, fato que foi observado experimentalmente [8, 65, 66]. Castro *et al.* também relataram o

efeito de oscilações flexurais (fônons flexurais) de grafeno suspenso na condutividade [95]. Eles previram que a resistividade aumenta com T^2 , onde T é temperatura, confirmando previsões anteriores de Katsnelson e Geim. Previram também que esse efeito deveria ser fortemente reduzido pela aplicação de uma tensão [95].

Como discutido na seção 2.5, no presente caso podemos ter dois tipos distintos de deformações (rugos estáticas e fônons flexurais) que poderiam afetar a resistividade do grafeno. Zhu *et al.* estudou a influência da presença de rugos estáticas na resistividade do grafeno. Eles concluíram que a resistividade é quase independente da morfologia das rugas, com uma resistência de $\approx 200 \Omega/\mu\text{m}$.

As rugas geralmente são resultados do crescimento de grafeno, da corrosão do cobre de crescimento e da transferência do grafeno para o substrato final. Infelizmente, não é possível realizar imagens SEM das membranas de grafeno quando a água está presente no canal microfluídico pois o processo de abaixar a pressão da câmara produz um grande gradiente de pressão, danificando a membrana. No entanto, simulações de dinâmica molecular indicam redução de rugas sob tensão de tração [95], corroborando nossa interpretação.

Por fim, os resultados obtidos corroboram entre si, com uma forte indicação de que a água DI não transfere carga para o grafeno suspenso.

5.2 Nanoespectroscopia de infravermelho síncrotron em um *chip*

Um objetivo recorrente na pesquisa em biologia, biomedicina e química é acessar a bioquímica de processos biológicos em ambientes que representam as condições ambientais dos organismos vivos. Essas demandas estão se tornando ainda mais específicas, à medida que as técnicas de microscopia se evoluem e novos materiais são descobertos e desenvolvidos. Unir o grafeno à técnica de espectroscopia de infravermelho tem a finalidade de se alcançar este objetivo. Utilizamos o grafeno, juntamente com o dispositivo de microburacos discutido na seção 3.4, como uma janela óptica de acesso ao ambiente líquido viabilizando a utilização da técnica SINS para a obtenção dos espectros de absorção IR de moléculas no ambiente líquido.

Dentre os motivos para se utilizar o grafeno como uma janela, tanto óptica quanto mecânica, se destaca o fato do grafeno ser inerte e possuir baixa absorção de luz. Isto

acontece devido ao fato dele ser constituído por apenas um átomo de espessura. Essa característica associada à falta de modos vibracionais ativos no infravermelho torna o grafeno um forte candidato para tal função.

Visando a aplicação em janelas ópticas, uma comparação sistemática entre materiais tradicionais de janela de infravermelho (MgF_2 , CaF_2 , KBr , ZnS , ZnSe , Si e Ge) e o grafeno suspenso foi realizada por H. Hu *et al.*, [96], incluindo três parâmetros chave: transmitância média, borda de corte e solubilidade em água. Os resultados estão listados na Tabela 2, e como podemos observar, o grafeno claramente apresenta um melhor desempenho em todos os quesitos previamente apresentados.

Tabela 2 – Comparação de um substrato de grafeno com vários materiais de janela IR.

	Transmitância média [4000 - 1200] cm^{-1}	Limite de corte cm^{-1}	Solubilidade em água [g por 100 g de H_2O] a 25 °C
Grafeno	97%	Nenhum	Insolúvel
MgF_2	90%	1500 - 400	0,0018
CaF_2	92%	1100 - 400	0,0013
KBr	73%	Nenhum	54,5
ZnS	60%	800 - 400	0,00069
Ge	47%	600 - 400	Insolúvel

Combinando a microscopia óptica de campo próximo e a radiação infravermelha síncrotron, medimos a absorbância de infravermelho (a impressão digital discutida na seção 4.3) de 4 moléculas diferentes. E para tal, sondamos este problema em duas frentes:

- Uma abordagem estática, utilizando a plataforma de microburacos. Uma vez que medidas de nanoespectroscopia em líquidos ainda é um tema inexplorado na literatura, e portanto, a principal finalidade dessa utilização é provar, conceitualmente, ser possível realizar nanoespectroscopia em líquidos utilizando o grafeno como uma janela óptica.
- Posteriormente, seguimos para uma abordagem dinâmica, utilizando a plataforma de microfluídica. Para tal, utilizamos a plataforma de microcanal para investigar a possibilidade de se obter espectros IR em um ambiente dinâmico que possibilite o fluxo da solução. Discutiremos este tema na próxima sessão.

Os experimentos de nanoespectroscopia foram realizados em colaboração com o grupo IMBUA, coordenado pelo pesquisador Raul O. Freitas, na *Infrared Beamline (IR1)*

do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas - SP, em um anel de armazenamento de elétrons de 1,37 GeV de 2ª geração. O feixe de IR, é extraído do anel com a ajuda de um ímã de 1,67 T que curva a trajetória dos elétrons que, por sua vez, emitem radiação *ultrabroadband* com alta irradiância espectral em toda a faixa do infravermelho médio. A radiação de banda larga IR do síncrotron é colimada usando uma ótica projetada sob medida e depois acoplada a um s-SNOM comercial (NeaSnom, Neaspec GmbH) e montado em um interferômetro Michelson, como ilustrado na Figura 59.

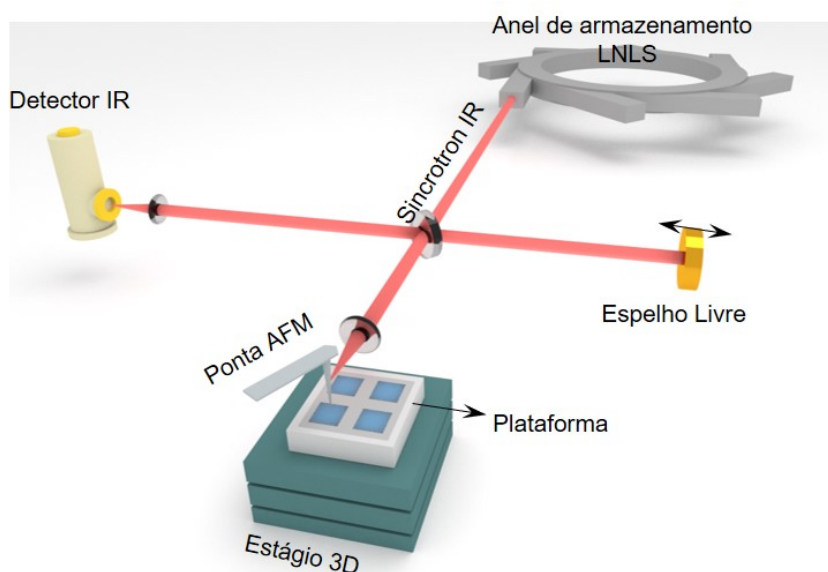


Figura 59 – Esquema da montagem experimental. A radiação infravermelha síncrotron é direcionada para um interferômetro Michelson para nano-espectroscopia de banda larga por infravermelho.

O feixe de infravermelho é focalizado na ponta metálica do AFM (NCPt-Arrow e PtSi-NCH, Nanoworld AG). Operando no modo semi-contato do AFM (frequência da ponta de 250 a 350 kHz), a amostra é colocada em contato com a ponta que polariza localmente a superfície da amostra, conforme detalhado na seção 4.3 [15].

Detalhadamente, os espectros foram obtidos utilizando uma resolução de 10 cm^{-1} e a aquisição do interferograma foi realizada através da integração de mais de 2048 pontos com 20.1 ms de tempo de integração por ponto. Todos os espectros foram normalizados por um espectro de referência adquirido de uma superfície de ouro (Au de 100 nm de espessura depositada sobre um substrato de silício). Como o ouro funciona como um espelho para a radiação de infravermelho, refletindo toda a radiação incidente, podemos separar qual sinal está sendo apenas refletido e qual sinal de fato vem da ponta metálica.

5.2.1 Plataforma de microburacos

Na plataforma de microburacos (Figura 60), o líquido é impedido de fluir e, portanto, os elementos químicos e biológicos na solução estão em uma situação estática facilitando a interação com a ponta metálica.

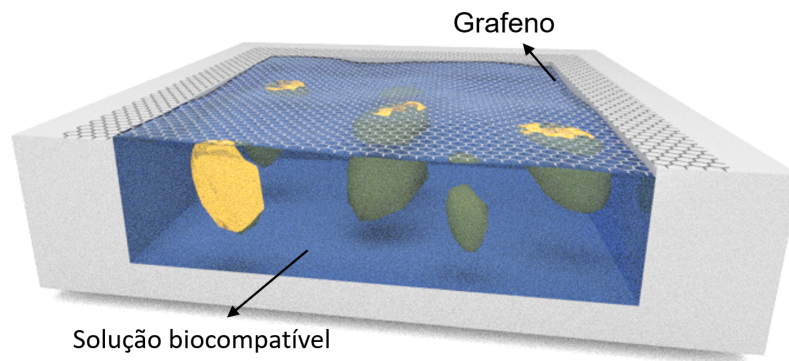


Figura 60 – Plataforma de microburacos 3D explicitando a configuração estática.

Conforme previamente relatado, optamos primeiramente por fazer a prova de conceito da praticabilidade de realizar nanoespectroscopia em ambientes aquosos. Para tal, foram testadas quatro soluções biocompatíveis com a plataforma: Albumina do Soro Humano (HSA); Ácido 1-pirenobutanoico succinimidil éster (PBSE); Dimetilsulfóxido (DMSO) e Fosfato dipotássico (K_2HPO_4).

As soluções utilizadas foram preparadas com água DI ($18\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$). O HSA ($\geq 99\%$ de pureza, adquirido da Sigma) foi diluído em água na concentração de 5 mg mL^{-1} , concentração que assemelha-se ao encontrado naturalmente na membrana plasmática, onde as proteínas são encontradas nas chamadas ilhas proteicas [97]. Tanto o fosfato dipotássico e o PBSE eram de grau analítico, recebidos da Synth e preparados em soluções com uma concentração de 1 mol L^{-1} . O DMSO (99,7%, Merck) foi utilizado sem qualquer dissolução.

Como discutido na seção 3.2, o grafeno é posto a flutuar na solução preparada com o elemento biológico, ou químico, que será estudado. Ao realizar a pesca do grafeno com o dispositivo com microburacos, a solução fica confinada abaixo do grafeno, formando a célula líquida com uma janela de grafeno por cima.

Após esta transferência, o PMMA oriundo do processo, (Figura 15), é removido usando um banho de acetona em temperatura ambiente seguido de um banho de isopropílico.

A Figura 23 (c) e (d) na página 55, exibe uma imagem de AFM do grafeno suspenso sobre uma das células com solução líquida e uma imagem SEM.

O fosfato dipotássico (K_2HPO_4) foi a primeira solução a ser estudada. Este é um sal solúvel, tipicamente usado como fertilizantes, aditivos alimentares ou fungicidas. O K_2HPO_4 também é conhecido como um agente tampão típico para controle de pH de soluções.

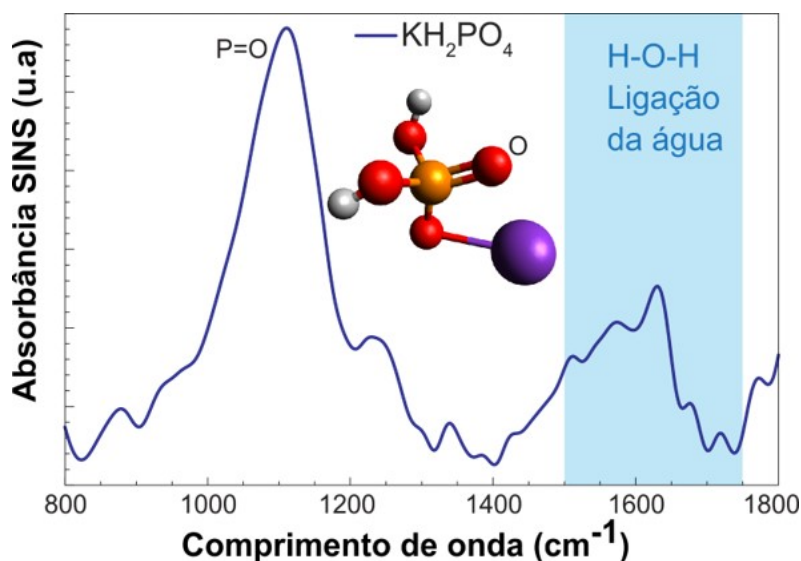


Figura 61 – Espectro SINS do K_2HPO_4 obtido com a plataforma de microburacos.

A Figura 61 mostra o espectro de absorbância obtida da solução de água- K_2HPO_4 . Podemos observar a principal banda de absorção, P=O, que está claramente identificada, correspondendo à frequência esperada para seu modo vibracional (1100 cm^{-1}) [98]. Na região espectral da água (área azul na Figura 61), um pico é revelado indicando a presença de água (ligação H-O-H) na solução.

O outro líquido investigado é o DMSO, um solvente aprótico de baixa toxicidade, frequentemente usado em reações químicas envolvendo sais, troca de halogênio (Finkelstein halex) e outras reações nucleofílicas. Este solvente também é amplamente empregado como extrator em bioquímica e biologia celular. A Figura 62 mostra o espectro de absorbância do DMSO. Um pico acentuado é revelado a 1060 cm^{-1} atribuído à banda de alongamento simétrico S=O [99, 100].

O terceiro elemento a se obter o espectro foi o Ácido 1-pirenobutanoico succinimidil éster (PBSE), uma molécula bi-funcional com um grupo pirenil em uma extremidade e

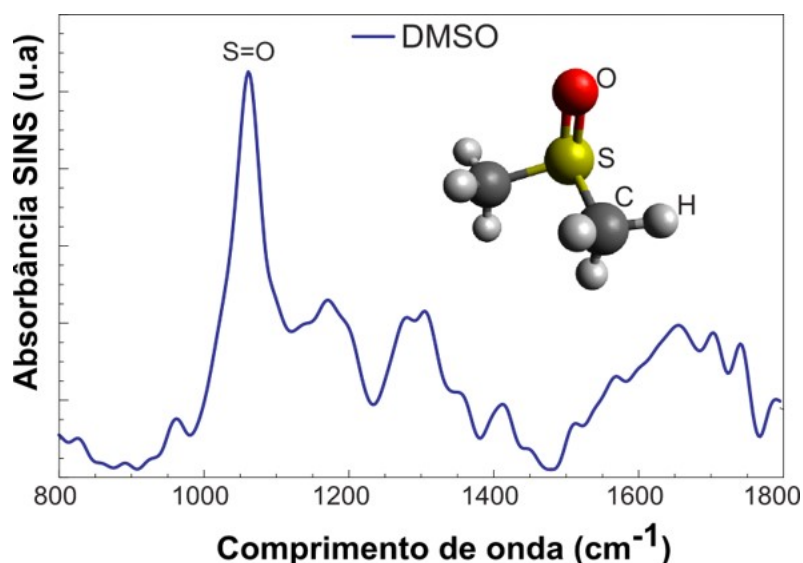


Figura 62 – Espectro SINS do DMSO obtido com a plataforma de microburacos.

um grupo éster N-hidroxissuccinimida (NHS) na outra extremidade. O grupo pirenil, de natureza altamente aromática, é conhecido por interagir fortemente com o plano basal de grafeno via empilhamento π , fornecendo um ponto de fixação para o PBSE no grafeno. Dessa maneira, o PBSE pode ser adsorvida no grafeno sem danificar as propriedades elétricas do grafeno e, portanto, sem introduzir defeitos cristalinos. Além disso, o grupo éster é reativo com amina primária e secundária de grupos de biomoléculas, prendendo-os na superfície do grafeno através da formação de ligações amidas via substituição nucleofílica com o grupo NHS. O PBSE é amplamente empregado (como *linker*) em grafeno, [101] em óxido de grafeno, [102] e em nanotubos de carbono, [103].

A Figura 63 mostra o espectro do PBSE medido na plataforma: o pico em 840 cm^{-1} é atribuído às vibrações fora do plano da ligação C-H no anel aromático; as características espectrais, principalmente associadas ao NHS, são os alongamentos simétricos e assimétricos de carbonila (C=O) entre 1730 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , respectivamente. O pico no menor número de onda inferiores, C-N-C assimétrico em 1219 cm^{-1} e C-O a 1078 cm^{-1} , são assinaturas adicionais do grupo succinimidil [104, 105].

Utilizamos nossa plataforma aplicando SINS no estudo de aglomerados de proteínas em ambiente líquido. Neste caso, medimos a “impressão digital IR” dos aglomerados de HSA em água como prova de conceito da plataforma. A Figura 64 exhibe o espectro SINS obtido da interface grafeno/HSA em água. É possível ver nitidamente as bandas dos grupos Amida I e Amida II em 1650 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} respectivamente.

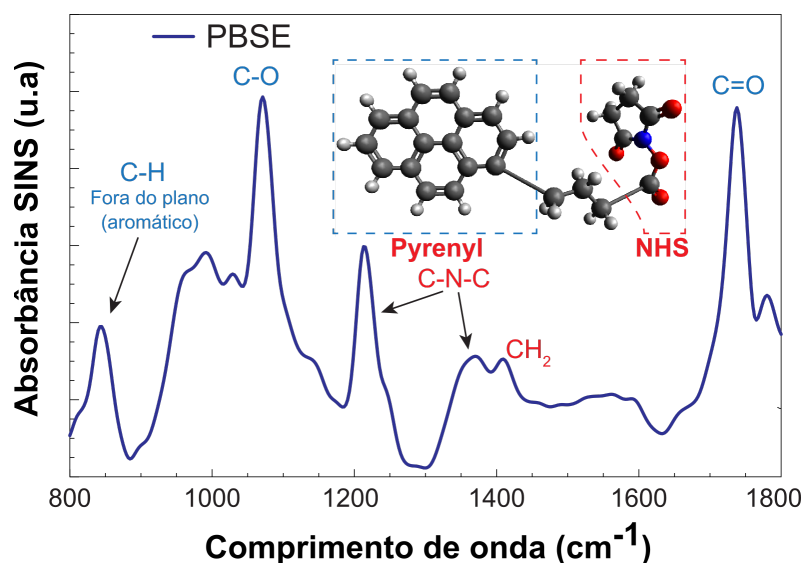


Figura 63 – Espectro SINS do PBSE obtido com a plataforma de microburacos.

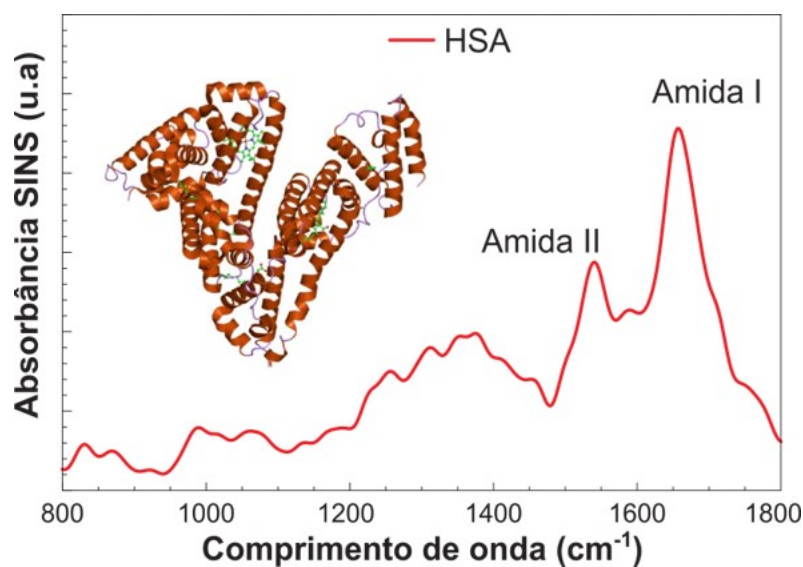


Figura 64 – Espectro SINS do HSA obtido com a plataforma de microburacos. O SINS aponta o espectro de aglomerados de HSA em um ambiente aquoso com bandas de IR características: amida I e amida II.

O. Khatib *et al.* mostraram que uma camada de 10 nm de água envolvida com grafeno seria suficiente para introduzir distorções importantes na resposta s-SNOM [71]. Portanto, nossos resultados sugerem que os aglomerados de proteínas HSA estão ligados à camada de grafeno, proporcionando uma região seca que pode ser acessado pela sonda SINS, como mostrado na Figura 60.

O volume de sondagem da técnica é de aproximadamente $2,45 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$ (raio

de 25 nm e profundidade de penetração de 50 nm). Considerando a densidade usada de 5 g l⁻¹ e um peso molar de 66 g mol⁻¹ para o HSA, podemos estimar até 1120 moléculas de HSA dentro do volume de sondagem da técnica, em um cenário em que as proteínas estão firmemente compactadas dentro do *cluster* e considerando também uma camada de HSA com espessura mínima de 50 nm.

Esse nível de sensibilidade, na faixa de alguns zeptomoles, é consistente com o trabalho relatado anteriormente também realizado com o SINS, que relatou sensibilidade do subzeptomol para moléculas de proteína γ -globulina [106] sob condições experimentais muito semelhantes. Esse resultado é um passo primordial para o monitoramento químico robusto e reproduzível em nanoescala de modelos ou sistemas biológicos vivos que exigem imersão em biofluidos específicos.

Por fim, a simplicidade da plataforma proposta combinada com a qualidade dos dados experimentais obtidos faz desta proposta um modelo para futuros dispositivos microfluídicos direcionados para análise química dinâmica em nanoescala.

5.2.2 SINS na plataforma de microfluídica

De posse dos resultados expostos na subseção anterior, que mostram ser possível utilizar a nanoespectroscopia em ambientes aquosos, aplicamos o conceito na plataforma de microcanal para obtenção do espectro IR de soluções que podem fluir carregando elementos químicos e biológicos, ou seja, em um fluxo. Na Figura 65 ilustramos esse processo.

A principal motivação para este tipo de medida é a possibilidade de obtenção em tempo real de espectros durante processos de reações químicas, funcionalizações do grafeno, ou até mesmo, deterioração de elementos biológicos, dentre outras aplicações.

A solução utilizada para teste no canal foi a que continha BSA (Albuminas Bovina), que seguiu o mesmo protocolo das utilizadas na plataforma de microburacos: O BSA ($\geq 99\%$ de pureza, adquirido da Sigma) foi diluído em água DI (18 M Ω cm⁻¹) na concentração de 5 mg mL⁻¹.

Devido ao caráter pioneiro deste experimento, esbarramos em diversas perguntas e dificuldades experimentais sumarizadas abaixo:

- Manter o fluxo contínuo no canal, ou seja, fazer a reposição da solução durante a

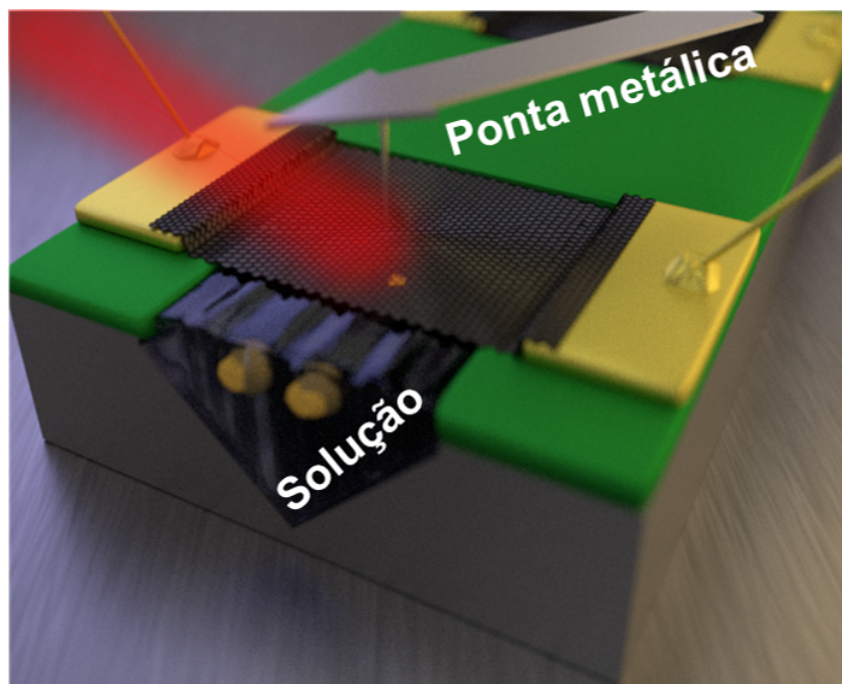


Figura 65 – Esquema 3D ilustrando a obtenção de espectro no canal de microfluídica.

obtenção dos espectros;

- Controlar a evaporação acelerada da solução, uma vez que as medidas são realizadas em atmosfera de N_2 e baixa umidade (menor que 6%);
- Garantir que o líquido fique em contato com o grafeno durante o experimento;

Todas esses problemas citados perturbam o sistema e geram ruídos nos espectros obtidos, aliados ao fato de que os espectros levam 20 minutos para a sua aquisição.

Em meio a tantas dificuldades e desafios, no entanto, conseguimos um resultado preliminar e animador, exibido na Figura 66.

É possível notar a presença dos picos das Amidas I e II, ainda que não estejam definidos como apresentado anteriormente na plataforma de microburacos. Porém, este é um resultado bastante razoável e significativo comparado as barreiras experimentais que ainda devem ser superadas para que este experimento seja concluído com sucesso.

Por fim, finalizamos esta etapa apresentado algumas possíveis propostas para que este experimento possa ser melhorado como por exemplo: a adaptação de bombas microfluídicas e/ou testar líquidos mais viscosos que passem mais lentamente pelo canal.

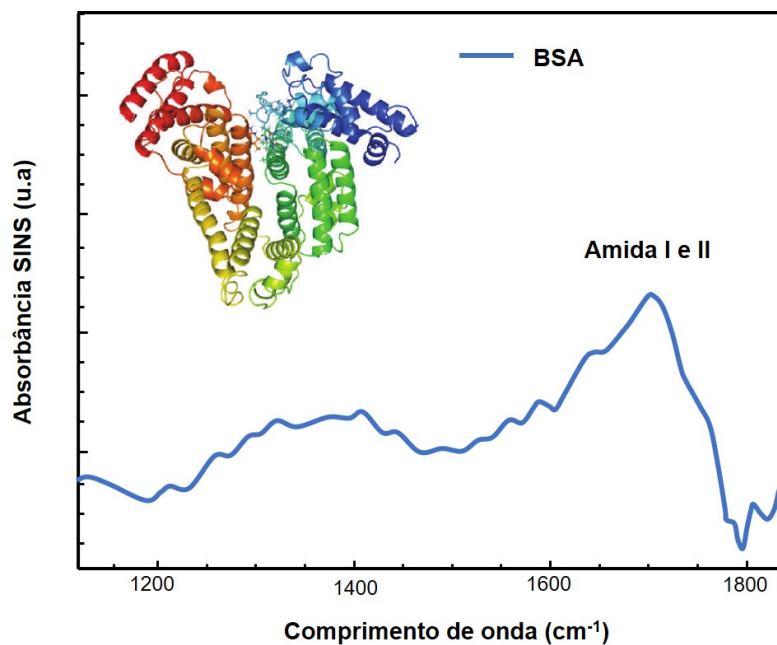


Figura 66 – Espectro SINS do BSA obtido na plataforma de microcanal.

Esse resultado, embora preliminar, nos dá a perspectiva de que futuros trabalhos que visam o monitoramento de reações químicas *in situ* ou de compostos mais complexos possam ser realizados usando esta metodologia. Uma outra linha de pesquisa interessante é o estudo de células *in vivo*. Para tal, será necessário o desenvolvimento de uma arquitetura que seja capaz de manter uma célula viva e presa na solução abaixo da janela grafeno.

6 Conclusões e perspectivas

6.1 Sensor eletromecânico de água usando grafeno: o *Wetristor*

Em relação ao trabalho (Sensor eletromecânico de água usando grafeno: o *Wetristor*), os resultados indicam que a diminuição abrupta da resistividade da membrana de grafeno livre após a inclusão de água no canal é de natureza eletromecânica, com um efeito de “dopagem” do grafeno pela água sendo de magnitude muito menor, caso existam, que efeitos mecânicos.

Além dos efeitos eletromecânicos cientificamente interessantes por trás deste comportamento (discutidos previamente), esse trabalho também abre uma nova janela de aplicabilidade para sistemas de grafeno como sensores de líquidos. Embora o estudo de prova de conceito inicial desse *wetristor*, apresentado aqui, use água como fluido incompressível no canal, não há razão para o *wetristor* não funcionar com outros fluidos incompressíveis. De fato, como a água tem uma influência desprezível no nível de dopagem do grafeno suspenso, a resposta do *wetristor* pode ser sensível o suficiente para distinguir a presença de outros líquidos mais reativos (ou em interação), que alteram a dopagem do grafeno de maneira diferentes.

A elucidação dos mecanismos físicos por trás do *wetristor* onde o desenrugamento, induzido por líquido, de uma membrana de grafeno modula sua resistividade, evidencia a importância do papel das rugas e ondulações nas propriedades elétricas da interface grafeno/água, além disso ajuda a resolver um debate antigo: A água é ou não uma fonte dopagem no grafeno? Nossos resultados indicam claramente que a água tem um pequeno efeito, se houver, nos níveis de dopagem do grafeno suspenso. Essa descoberta também fornece uma visão significativa para um grande número de aplicações e dispositivos nos quais o grafeno é empregado em um ambiente úmido e a influência da água sobre a resistividade do grafeno é uma questão crítica. Em resumo, o presente estudo de prova de conceito do *wetristor* não apenas esclarece alguns enigmas científicos básicos (dopagem na água do grafeno), mas também desbloqueia novas aplicações potenciais para sistemas fluídicos híbridos de baixa dimensão.

6.2 Nanospectroscopia de infravermelho síncrotron em um *chip*

Nesse trabalho demonstramos a versatilidade da plataforma de microburacos na análise de uma variedade de soluções, incluindo uma solução a base de sal, um solvente, um ligante para segmentação de biomoléculas e, por fim, aglomerados de proteínas na água. O método de fabricação da plataforma é robusto e facilmente reproduzível.

Com uma excelente relação sinal/ruído, adquirimos uma resposta espectral no infravermelho de 3 soluções com volumes de aproximadamente 30 attolitros: K_2HPO_4 misturado em água, DMSO puro e PBSE. Todas as bandas encontradas em nossos espectros SINS se assemelham as bandas de absorção de infravermelho de campo distante relatadas para esses líquidos. Além disso, medimos os espectros de SINS do HSA imersos em água, com identificação clara das bandas vibracionais amida I e amida II.

Dessa forma, foi dado mais um passo em direção ao desenvolvimento de dispositivos que integram a biologia à tecnologia, abrindo uma porta para análise de materiais biológicos *in situ* ou *in vivo*, em um conceito de *Lab-on-Chip*. Nossos resultados é um passo inicial para o monitoramento químico sistemático em nanoescala de materiais biológicos e moleculares em um chip.

De posse dos resultados e conclusões anteriores, consideramos que, as perspectivas para futuros trabalhos, utilizando essa prova de conceito, são amplas. Podemos usar a metodologia de funcionalização do grafeno afim de obter um melhor espectro na detecção, visto que dessa forma as biomoléculas podem ficar mais próximas do grafeno. Uma proposta mais ousada é, monitorar reações químicas em tempo real, funcionalizando o grafeno com uma enzima (ou proteína) e durante a obtenção dos espectros de absorção, adicionar uma proteína que reaja com a enzima (ou proteína) e observar como a “impressão digital” do elemento muda no decorrer da reação.

Acreditamos que as possibilidades de aplicação desta plataforma são extensas, assim como os possíveis resultados.

6.3 Considerações finais

Tínhamos como objetivo desta tese o estudo das propriedades elétricas do grafeno na interface grafeno/líquido sem a presença de um substrato. Para o alcance desse objetivo

foi necessário a produção de um dispositivo que integrasse o grafeno suspenso à canais de microfluídica. Esse objetivo foi alcançado ao estudar a interação das membranas de grafeno suspensas sobre água DI. O primeiro trabalho, com o nome: *Graphene Electromechanical Water Sensor: The Wetristor*, foi publicado na revista *Advanced Electronic Materials*, concluindo que a água DI não promove a transferência de cargas para o grafeno e que o efeito de aumento da condutividade da membrana tem origem morfológicas.

Adicionalmente, utilizamos o grafeno, juntamente com um dispositivo de microburacos, como uma janela para um ambiente líquido viabilizando a utilização da técnica SINS para a obtenção dos espectros de absorção IR de moléculas no ambiente líquido. Este estudo gerou um segundo trabalho, publicado com o nome *Synchrotron infrared nanospectroscopy on a graphene chip* na revista *Lab on a Chip*.

As perspectivas desta tese são contribuir para entendimento das propriedades elétricas grafeno em ambientes líquidos e para o desenvolvimento de novos dispositivos, ou até mesmo técnicas, que permitam o estudo de processos bioquímicos que ocorrem em organismos vivos.

Referências

- [1] Bunch, J. Scott, Scott S. Verbridge, Jonathan S. Alden, Arend M. van der Zande, Jeevak M. Parpia, Harold G. Craighead e Paul L. McEuen: *Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets*. *Nano Letters*, 8(8):2458–2462, aug 2008, ISSN 1530-6984. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl801457b>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 31.
- [2] Blees, Melina K., Arthur W. Barnard, Peter A. Rose, Samantha P. Roberts, Kathryn L. McGill, Pinshane Y. Huang, Alexander R. Ruyack, Joshua W. Kevek, Bryce Kobrin, David A. Muller e Paul L. McEuen: *Graphene kirigami*. *Nature*, 524(7564):204–207, aug 2015, ISSN 0028-0836. <http://www.nature.com/articles/nature14588>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 30 e 31.
- [3] Ohno, Yasuhide, Kenzo Maehashi, Yusuke Yamashiro e Kazuhiko Matsumoto: *Electrolyte-gated graphene field-effect transistors for detecting ph and protein adsorption*. *Nano Letters*, 9(9):3318–3322, sep 2009, ISSN 15306984. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl901596m>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 29 e 33.
- [4] Yang, Sarah: *Berkeley Lab Scientists Discover New Atomically Layered, Thin Magnet*, 2017. <https://newscenter.lbl.gov/2017/04/26/scientists-discover-atomically-layered-thin-magnet/>, acesso em 2019-12-23. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 38.
- [5] Yazdi, Gholam Reza, Tihomir Iakimov e Rositsa Yakimova: *Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization*. *Crystals*, 6(5), 2016, ISSN 2073-4352. <https://www.mdpi.com/2073-4352/6/5/53>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 38 e 39.
- [6] Lee, G. H., R. C. Cooper, S. J. An, S. Lee, A. van der Zande, N. Petrone, A. G. Hammerberg, C. Lee, B. Crawford, W. Oliver, J. W. Kysar e J. Hone: *High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries*. *Science*, 340(6136):1073–1076, may 2013, ISSN 0036-8075. <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1235126>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 40.

- [7] Deng, Shikai e Vikas Berry: *Wrinkled, rippled and crumpled graphene: An overview of formation mechanism, electronic properties, and applications*. *Materials Today*, 19(4):197–212, 2016, ISSN 18734103. Citado 3 vezes nas páginas 15, 41 e 42.
- [8] Zhu, Wenjuan, Tony Low, Vasili Perebeinos, Ageeth A Bol, Yu Zhu, Huguen Yan, Jerry Tersoff e Phaedon Avouris: *Structure and Electronic Transport in Graphene Wrinkles*. *Nano Letters*, 12(7):3431–3436, jul 2012, ISSN 1530-6984. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl300563h>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 42 e 98.
- [9] Ferrari, Gustavo Arrighi: *Estudo opto-mecânico de membranas suspensas de grafeno em uma plataforma microfluídica*. Tese de Doutorado, UFMG, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 16, 20, 47 e 86.
- [10] Almeida, Ive Silvestre de: *Estudo Das Alterações Das Propriedades Elétricas e Morfológicas do Grafeno na Presença de Gases, Nanopartículas e Líquidos*. Thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 16, 49, 50 e 60.
- [11] Ferrari, Gustavo Arrighi: *Produção e Caracterização de Membranas Suspensas de Grafeno por*. Tese de Doutorado, UFMG, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 51.
- [12] Gadelha, Andreij De Carvalho: *Controlling the Optoelectronic Properties of 2D Materials Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG Instituto de Ciências Exatas - ICEx Programa de Pós Graduação em Física Controlling the Optoelectronic Properties of 2D Materials*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 17, 52 e 53.
- [13] Huth, Florian: *Nanoscale Infrared Near-Field Spectroscopy - PhD Thesis* -. Tese de Doutorado, Universidad del País Vasco, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 19, 32, 66 e 70.
- [14] Meireles, Leonel M, Eliel G S Neto, Gustavo A Ferrari, Paulo A. A Neves, Andreij C Gadelha, Ive Silvestre, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Helio Chacham, Bernardo R A Neves, Leonardo C Campos e Rodrigo G Lacerda: *Graphene Electromechanical Water Sensor: The Wetristor*. *Advanced Electronic Materials*, 1901167:1901167, dec

- 2019, ISSN 2199-160X. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.201901167>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 71.
- [15] Freitas, Raul O., Christoph Deneke, Francisco C. B. Maia, Helton G. Medeiros, Thierry Moreno, Paul Dumas, Yves Petroff e Harry Westfahl: *Low-aberration beamline optics for synchrotron infrared nanospectroscopy*. *Optics Express*, 26(9):11238, 2018, ISSN 1094-4087. Citado 4 vezes nas páginas 19, 73, 74 e 101.
- [16] Neto, Eliel G Silva: *RESONANCE RAMAN SPECTROSCOPY IN TWISTED RESONANCE RAMAN SPECTROSCOPY IN TWISTED*. Tese de Doutorado, UFMG, 2017. <http://lilith.fisica.ufmg.br/posgrad/Teses{ }Doutorado/decada2010/eliel-neto/ElielGomesdaSilvaNeto-tese.pdf>. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 77.
- [17] Moreira, :Leandro Malard: *Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions*. Tese de Doutorado, UFMG, 2009. <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/ESCZ-7ZFGDY>. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 80.
- [18] Levesque, Pierre L., Shadi S. Sabri, Carla M. Aguirre, Jonathan Guillemette, Mohamed Siaj, Patrick Desjardins, Thomas Szkopek e Richard Martel: *Probing Charge Transfer at Surfaces Using Graphene Transistors*. *Nano Letters*, 11(1):132–137, jan 2011, ISSN 1530-6984. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl103015w>. Citado 4 vezes nas páginas 20, 82, 83 e 84.
- [19] Li, Yilei: *Intrinsic Doping Dependence of Raman 2D Mode in Graphene: Signatures of Electron–Electron Interaction*, páginas 9–18. Springer International Publishing, Cham, 2016, ISBN 978-3-319-25376-3. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25376-3_2. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 94.
- [20] Neumann, C., S. Reichardt, P. Venezuela, M. Drögeler, L. Banszerus, M. Schmitz, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Mauri, B. Beschoten, S. V. Rotkin e C. Stampfer: *Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene*. *Nature Communications*, 6(1):8429, dec 2015, ISSN 2041-1723. <http://www.nature.com/articles/ncomms9429>. Citado 3 vezes nas páginas 22, 94 e 95.

- [21] Ribeiro, Diogo: *A Short Overview of the Components in Mass Spectrometry Instrumentation for Proteomics Analyses*. Em *Tandem Mass Spectrometry - Molecular Characterization*. InTech, may 2013. <http://www.intechopen.com/books/tandem-mass-spectrometry-molecular-characterization/a-short-overview-of-the-components-in-mass-spectrometry-instrumentation-for-proteo>
Citado na página 29.
- [22] Wilson, Keith e John Walker (editores): *Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology*. Cambridge University Press, Cambridge, 2010, ISBN 9780511841477. <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CB09780511841477>. Citado na página 29.
- [23] Conrad, A. L. e W. C. Johnson: *Flame Photometer Techniques-Determining Typical Additives in Petroleum Oils*. *Analytical Chemistry*, 22(12):1530–1533, dec 1950, ISSN 0003-2700. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60048a019>. Citado na página 29.
- [24] Arora, Arun, Giuseppina Simone, Georgette B. Salieb-Beugelaar, Jung Tae Kim e Andreas Manz: *Latest Developments in Micro Total Analysis Systems*. *Analytical Chemistry*, 82(12):4830–4847, jun 2010, ISSN 0003-2700. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac100969k>. Citado na página 29.
- [25] Xu, Guangyu, Jeffrey Abbott, Ling Qin, Kitty Y. M. Yeung, Yi Song, Hosang Yoon, Jing Kong e Donhee Ham: *Electrophoretic and field-effect graphene for all-electrical DNA array technology*. *Nature Communications*, 5(1):4866, dec 2014, ISSN 2041-1723. <http://www.nature.com/articles/ncomms5866>. Citado na página 29.
- [26] Fu, Wangyang, Lin Jiang, Erik P. van Geest, Lia M. C. Lima e Grégory F. Schneider: *Sensing at the Surface of Graphene Field-Effect Transistors*. *Advanced Materials*, 29(6):1603610, feb 2017, ISSN 09359648. <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201603610>. Citado na página 29.
- [27] Wassei, Jonathan K. e Richard B. Kaner: *Graphene, a promising transparent conductor*. *Materials Today*, 13(3):52–59, mar 2010, ISSN 13697021. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702110700341><https://doi.org/10.1016/j.mat.2010.03.001>

- [//linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702110700341](http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702110700341). Citado na página 29.
- [28] Myers, Drew: *Surfaces, Interfaces, and Colloids*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1999, ISBN 0471330604. <http://doi.wiley.com/10.1002/0471234990>. Citado na página 29.
- [29] Heinze, J.: *Allen J. Bard and Larry F. Faulkner: Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. Wiley, New York 1980, 718 + XVIII S., Preis: £ 14.70. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 85(11):1085–1086, nov 1981, ISSN 00059021. <https://books.google.com.br/books?id=hQocAAAAQBAJhttp://doi.wiley.com/10.1002/bbpc.19810851142>. Citado 4 vezes nas páginas 29, 62, 82 e 87.
- [30] Bucke, C: *Bionanotechnology—lessons from nature*. By David S Godsell. Wiley-Liss, Hoboken, NJ, 2004. 352 pp, ISBN 0 471 41719 X. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 80(8):964–965, aug 2005, ISSN 0268-2575. <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.1304>. Citado na página 30.
- [31] Suvarnaphaet, Phitsini e Suejit Pechprasarn: *Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review*. Sensors, 17(10):2161, sep 2017, ISSN 1424-8220. <http://www.mdpi.com/1424-8220/17/10/2161>. Citado na página 30.
- [32] Newaz, A. K.M., Yevgeniy S. Puzyrev, Bin Wang, Sokrates T. Pantelides e Kirill I. Bolotin: *Probing charge scattering mechanisms in suspended graphene by varying its dielectric environment*. Nature Communications, 3:734–736, 2012, ISSN 20411723. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1740>. Citado na página 30.
- [33] Decker, Regis, Yang Wang, Victor W. Brar, William Regan, Hsin Zon Tsai, Qiong Wu, William Gannett, Alex Zettl e Michael F. Crommie: *Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy*. Nano Letters, 11(6):2291–2295, jun 2011, ISSN 1530-6984. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl2005115>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 86.
- [34] Bunch, J. Scott, Scott S. Verbridge, Jonathan S. Alden, Arend M Van Der, Jeevak M. Parpia, Harold G. Craighead, Paul L. Mceuen, J. Scott Bunch, Scott S. Verbridge, Jonathan S. Alden, Arend M Van Der Zande, Jeevak M. Parpia, Harold G. Craighead,

- Paul L. Mceuen, Arend M. van der Zande, Jeevak M. Parpia, Harold G. Craighead e Paul L. Mceuen: *Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets*. Nano Letters, 8(8):2458–2462, aug 2008, ISSN 1530-6984. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl801457b>. Citado na página 30.
- [35] Bolotin, K. I., K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim e H. L. Stormer: *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications, 146(9-10):351–355, 2008, ISSN 00381098. Citado na página 30.
- [36] Cranford, Steven, Dipanjan Sen e Markus J. Buehler: *Meso-origami: Folding multilayer graphene sheets*. Applied Physics Letters, 95(12):123121, sep 2009, ISSN 0003-6951. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3223783>. Citado na página 30.
- [37] Stoll, Joshua D e Andrei Kolmakov: *Electron transparent graphene windows for environmental scanning electron microscopy in liquids and dense gases*. Nanotechnology, 23(50):505704, dec 2012, ISSN 0957-4484. <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=50/a=505704?key=crossref.d5afff4cc85c54a5c7546405397e4ee9>. Citado na página 30.
- [38] Huber, Andreas J.: *Nanoscale Surface-Polariton Spectroscopy by Mid- and Far-Infrared Near-Field Microscopy*. Tese de Doutorado, Technische Universitat Munchen, 2010. Citado na página 32.
- [39] Meireles, Leonel M., Ingrid D. Barcelos, Gustavo Arrighi Ferrari, Paulo Alexandre A. de A. Neves, Raul O. Freitas e Rodrigo G. Lacerda: *Synchrotron infrared nanospectroscopy on a graphene chip*. Lab on a Chip, 19(21):3678–3684, 2019, ISSN 1473-0197. <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2019/LC/C9LC00686A><http://xlink.rsc.org/?DOI=C9LC00686A>. Citado na página 32.
- [40] Castro Neto, Antonio H.: *Selected Topics in Graphene physics*. arXiv e-prints, página arXiv:1004.3682, abril 2010. Citado na página 33.
- [41] Saito, Riichiro, Gene Dresselhaus e M S Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., jul 1998, ISBN 978-1-86094-093-4.

- <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/p080>. Citado 3 vezes nas páginas 33, 35 e 37.
- [42] Gharekhanlou, Behnaz e Sina Khorasani: *Graphene: Properties Synthesis and Applications*. Nova Science Publishers, 2011, ISBN 9781614709497. Citado na página 33.
- [43] Castro Neto, A. H., F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov e A. K. Geim: *The electronic properties of graphene*. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, jan 2009, ISSN 0034-6861. <http://arxiv.org/abs/0709.1163><http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109><https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.
- [44] Jorio, Ado, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus e Mildred S. Dresselhaus: *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, jan 2011, ISBN 9783527632695. <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527632695>. Citado na página 37.
- [45] Saito, R., A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus e M. A. Pimenta: *Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering*. *Physical Review Letters*, 88(2):027401, dec 2001, ISSN 0031-9007. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.027401>. Citado na página 37.
- [46] Zhang, Yi, Luyao Zhang e Chongwu Zhou: *Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications*. *Accounts of Chemical Research*, 46(10):2329–2339, oct 2013, ISSN 0001-4842. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar300203n>. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 82.
- [47] Amiri, Ahmad, Mohammad Naraghi, Goodarz Ahmadi, Mohammadreza Soleymaniha e Mehdi Shanbedi: *A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges*. *FlatChem*, 8:40–71, mar 2018, ISSN 24522627. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452262718300047>. Citado na página 37.

- [48] Yi, Min e Zhigang Shen: *A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene*. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22):11700–11715, 2015, ISSN 2050-7488. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA00252D>. Citado na página 38.
- [49] Stankovich, Sasha, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen e Rodney S. Ruoff: *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. *Carbon*, 45(7):1558–1565, jun 2007, ISSN 00086223. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622307000917>. Citado na página 38.
- [50] Huang, H., S. Chen, A.T.S. Wee e W. Chen: *Epitaxial growth of graphene on silicon carbide (SiC)*. Em *Graphene*, páginas 3–26. Elsevier, 2014. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857095084500010>. Citado na página 39.
- [51] Li, Xuesong, Carl W. Magnuson, Archana Venugopal, Rudolf M. Tromp, James B. Hannon, Eric M. Vogel, Luigi Colombo e Rodney S. Ruoff: *Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper*. *Journal of the American Chemical Society*, 133(9):2816–2819, mar 2011, ISSN 0002-7863. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja109793s>. Citado na página 39.
- [52] Gao, Libo (), Wencai () Ren, Jinping () Zhao, Lai Peng () Ma, Zongping () Chen e Hui Ming () Cheng: *Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition*. *Applied Physics Letters*, 97(18):183109, 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3512865>. Citado na página 39.
- [53] Sholl, David S.: *Structural Nanocrystalline Materials. Fundamentals and Applications*. By Carl C. Koch, Ilya A. Ovid'ko, Sudipta Seal and Stan Veprék. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(6):1006–1006, jan 2008, ISSN 14337851. <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200685538>. Citado na página 39.
- [54] Hirth, J. P., J. Lothe e T. Mura: *Theory of Dislocations (2nd ed.)*. *Journal of Applied Mechanics*, 50(2):476, 1983, ISSN 00218936. <http://appliedmechanics.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1407024>. Citado na página 39.

- [55] Bizao, R. A., T. Botari e D. S. Galvao: *Mechanical Properties of Graphene*. MRS Proceedings, 1658(January):mrsf13-1658-rr07-27, apr 2014, ISSN 0272-9172. https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S1946427414004023/type/journal_article. Citado na página 40.
- [56] Lee, C., X. Wei, J. W. Kysar e J. Hone: *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, 321(5887):385-388, jul 2008, ISSN 0036-8075. <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1157996>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 93.
- [57] Ruiz-Vargas, Carlos S., Houlong L Zhuang, Pinshane Y Huang, Arend M. van der Zande, Shivank Garg, Paul L. McEuen, David A Muller, Richard G Hennig e Jiwoong Park: *Softened Elastic Response and Unzipping in Chemical Vapor Deposition Graphene Membranes*. Nano Letters, 11(6):2259-2263, jun 2011, ISSN 1530-6984. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl200429f>. Citado na página 40.
- [58] Cooper, Ryan C., Changgu Lee, Chris A. Marianetti, Xiaoding Wei, James Hone e Jeffrey W. Kysar: *Nonlinear elastic behavior of two-dimensional molybdenum disulfide*. Physical Review B, 87(3):035423, jan 2013, ISSN 1098-0121. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.035423>. Citado na página 40.
- [59] Song, Li, Lijie Ci, Hao Lu, Pavel B. Sorokin, Chuanhong Jin, Jie Ni, Alexander G. Kvashnin, Dmitry G. Kvashnin, Jun Lou, Boris I. Yakobson e Pulickel M. Ajayan: *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers*. Nano Letters, 10(8):3209-3215, aug 2010, ISSN 1530-6984. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl1022139>. Citado na página 41.
- [60] López-Polín, Guillermo, Cristina Gómez-Navarro, Vincenzo Parente, Francisco Guinea, Mikhail I. Katsnelson, Francesc Pérez-Murano e Julio Gómez-Herrero: *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*. Nature Physics, 11:26, dec 2014. <https://doi.org/10.1038/nphys3183><http://10.0.4.14/nphys3183><https://www.nature.com/articles/nphys3183#supplementary-information>. Citado na página 41.
- [61] Los, J. H., A. Fasolino e M. I. Katsnelson: *Scaling Behavior and Strain Dependence of In-Plane Elastic Properties of Graphene*. Physical Review Letters, 116(1):015901, jan

- 2016, ISSN 0031-9007. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.015901>. Citado na página 41.
- [62] Song, Zhigong e Zhiping Xu: *Geometrical effect ‘stiffens’ graphene membrane at finite vacancy concentrations*. *Extreme Mechanics Letters*, 6:82–87, mar 2016, ISSN 23524316. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352431615300389>. Citado na página 41.
- [63] Lau, Chun Ning, Wenzhong Bao e Jairo Velasco: *Properties of suspended graphene membranes*. *Materials Today*, 15(6):238–245, 2012, ISSN 13697021. Citado na página 41.
- [64] Reina, Alfonso, Hyungbin Son, Liying Jiao, Ben Fan, Mildred S. Dresselhaus, Zhongfan Liu e Jing Kong: *Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(46):17741–17744, nov 2008, ISSN 1932-7447. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp807380s>. Citado na página 41.
- [65] Katsnelson, M.I e A.K Geim: *Electron scattering on microscopic corrugations in graphene*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1863):195–204, jan 2008, ISSN 1364-503X. <http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.2007.2157><http://www.royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2007.2157>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 98.
- [66] Ni, Guang Xin, Yi Zheng, Sukang Bae, Hye Ri Kim, Alexandre Pachoud, Young Soo Kim, Chang Ling Tan, Danho Im, Jong Hyun Ahn, Byung Hee Hong e Barbaros Özyilmaz: *Quasi-Periodic Nanoripples in Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition and Its Impact on Charge Transport*. *ACS Nano*, 6(2):1158–1164, feb 2012, ISSN 1936-0851. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn203775x>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 98.
- [67] Castro, Eduardo V, H Ochoa, M I Katsnelson, R V Gorbachev, D C Elias, K S Novoselov, A K Geim e F. Guinea: *Limits on Charge Carrier Mobility in Suspended Graphene due to Flexural Phonons*. *Physical Review Letters*, 105(26):266601, dec

- 2010, ISSN 0031-9007. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.266601>. Citado na página 42.
- [68] Wang, Yu, Yi Zheng, Xiangfan Xu, Emilie Dubuisson, Qiaoliang Bao, Jiong Lu e Kian Ping Loh: *Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst*. ACS Nano, 5(12):9927–9933, dec 2011, ISSN 1936-0851. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn203700w><https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn203700w>. Citado na página 47.
- [69] Sun, Jie, Shigui Deng, Weiling Guo, Zhaoyao Zhan, Jun Deng, Chen Xu, Xing Fan, Kun Xu, Wang Guo, Yang Huang e Xin Liu: *Electrochemical Bubbling Transfer of Graphene Using a Polymer Support with Encapsulated Air Gap as Permeation Stopping Layer*. Journal of Nanomaterials, 2016:1–7, 2016, ISSN 1687-4110. <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2016/7024246/>. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.
- [70] Bean, K.E.: *Anisotropic etching of silicon*. IEEE Transactions on Electron Devices, 25(10):1185–1193, oct 1978, ISSN 0018-9383. <http://ieeexplore.ieee.org/document/1479644><http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1479644><https://ieeexplore.ieee.org/document/1479644/>. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.
- [71] Khatib, Omar, Joshua D. Wood, Alexander S. McLeod, Michael D. Goldflam, Martin Wagner, Gregory L. Damhorst, Justin C. Koepke, Gregory P. Doidge, Aniruddh Rangarajan, Rashid Bashir, Eric Pop, Joseph W. Lyding, Mark H. Thieme, Fritz Keilmann e D. N. Basov: *Graphene-Based Platform for Infrared Near-Field Nanospectroscopy of Water and Biological Materials in an Aqueous Environment*. ACS Nano, 9(8):7968–7975, aug 2015, ISSN 1936-0851. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.5b01184>. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 105.
- [72] Novoselov, K S, A K Geim, S V Morozov, D Jiang, M I Katsnelson, I V Grigorieva, S V Dubonos e A A Firsov: *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, 438(7065):197–200, 2005, ISSN 0028-0836. <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature04233>. Citado na página 59.

- [73] Smith, Anderson D., Frank Niklaus, Alan Paussa, Stephan Schröder, Andreas C. Fischer, Mikael Sterner, Stefan Wagner, Sam Vaziri, Fredrik Forsberg, David Esseni, Mikael Östling e Max C. Lemme: *Piezoresistive Properties of Suspended Graphene Membranes under Uniaxial and Biaxial Strain in Nanoelectromechanical Pressure Sensors*. ACS Nano, 10(11):9879–9886, 2016, ISSN 1936086X. Citado na página 65.
- [74] Knoll, B. e F. Keilmann: *Near-field probing of vibrational absorption for chemical microscopy*. Nature, 399(6732):134–137, may 1999, ISSN 0028-0836. <http://www.nature.com/articles/20154>. Citado na página 66.
- [75] Kawata, S. e Y. Inouye: *Scanning probe optical microscopy using a metallic probe tip*. Ultramicroscopy, 57(2-3):313–317, feb 1995, ISSN 03043991. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/030439919400159K>. Citado na página 66.
- [76] Michelson, Albert A (Albert Abraham): *Light waves and their uses*. Chicago : The University of Chicago Press, Chicago, 1977. Citado na página 67.
- [77] Hillenbrand, R. e F. Keilmann: *Complex Optical Constants on a Subwavelength Scale*. Phys. Rev. Lett., 85:3029–3032, Oct 2000. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.3029>. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 72.
- [78] Jackson, John David: *Classical electrodynamics; 2 ed.* Wiley, New York, NY, 1975. <https://cds.cern.ch/record/100964>. Citado na página 71.
- [79] Malard, L.M., M.A. Pimenta, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus: *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 473(5):51 – 87, 2009, ISSN 0370-1573. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157309000520>. Citado na página 75.
- [80] Ferrari, Gustavo Arrighi: *Produção e Caracterização de Membranas Suspensas de Grafeno*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017. Citado na página 75.
- [81] Sala, Oswaldo: *FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN E NO INFRA-VERMELHO*. UNESP, São Paulo, 2ª edição, 2008, ISBN 9788571398689. <https://www.livrariaunesp.com.br/produto/15037/fundamentos+da+espectroscopia+raman++2+edicao>. Citado na página 76.

- [82] Melios, C., M. Winters, W. Strupiński, V. Panchal, C. E. Giusca, K. D. G. Imalka Jayawardena, N. Rorsman, S. Ravi P. Silva e O. Kazakova: *Tuning epitaxial graphene sensitivity to water by hydrogen intercalation*. *Nanoscale*, 9(10):3440–3448, 2017, ISSN 2040-3364. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6NR09465A>. Citado na página 82.
- [83] Singla, Saranshu, Emmanuel Anim-Danso, Ahmad E. Islam, Yen Ngo, Steve S. Kim, Rajesh R. Naik e Ali Dhinojwala: *Insight on Structure of Water and Ice Next to Graphene Using Surface-Sensitive Spectroscopy*. *ACS Nano*, 11(5):4899–4906, may 2017, ISSN 1936-0851. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.7b01499>. Citado na página 82.
- [84] Wehling, Tim O., Alexander I. Lichtenstein e Mikhail I. Katsnelson: *First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate*. *Applied Physics Letters*, 93(20):202110, nov 2008, ISSN 0003-6951. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3033202>. Citado 2 vezes nas páginas 82 e 85.
- [85] Sabio, J., C. Seoánez, S. Fratini, F. Guinea, A. H. Castro Neto e F. Sols: *Electrostatic interactions between graphene layers and their environment*. *Physical Review B*, 77(19):195409, may 2008, ISSN 1098-0121. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.195409>. Citado na página 82.
- [86] Cicero, Giancarlo, Jeffrey C Grossman, Eric Schwegler, Francois Gygi e Giulia Galli: *Water Confined in Nanotubes and between Graphene Sheets: A First Principle Study*. *Journal of the American Chemical Society*, 130(6):1871–1878, feb 2008, ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja074418+>. Citado na página 83.
- [87] Leenaerts, O., B. Partoens e F. M. Peeters: *Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory*. *Physical Review B*, 79(23):235440, jun 2009, ISSN 1098-0121. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.235440>. Citado na página 85.
- [88] Dean, C. R., A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard e J. Hone: *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*. *Nature Nanotechnology*, 5(10):722–726, oct 2010, ISSN 1748-3387. <http://www.nature.com/articles/nnano.2010.172>. Citado na página 86.

- [89] Kretinin, A. V., Y. Cao, J. S. Tu, G. L. Yu, R. Jalil, K. S. Novoselov, S. J. Haigh, A. Gholinia, A. Mishchenko, M. Lozada, T. Georgiou, C. R. Woods, F. Withers, P. Blake, G. Eda, A. Wirsig, C. Hucho, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim e R. V. Gorbachev: *Electronic Properties of Graphene Encapsulated with Different Two-Dimensional Atomic Crystals*. Nano Letters, 14(6):3270–3276, jun 2014, ISSN 1530-6984. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl5006542>. Citado na página 86.
- [90] Choi, Woosuk, Muhammad Arslan Shehzad, Sanghoon Park e Yongho Seo: *Influence of removing PMMA residues on surface of CVD graphene using a contact-mode atomic force microscope*. RSC Advances, 7(12):6943–6949, 2017, ISSN 2046-2069. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA27436F>. Citado na página 86.
- [91] Ferrari, A. C., J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth e A. K. Geim: *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Phys. Rev. Lett., 97:187401, Oct 2006. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.187401>. Citado na página 93.
- [92] Das, A., S Pisana, Biswanath Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H R Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari e A. K. Sood: *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nature Nanotechnology, 3(4):210–215, apr 2008, ISSN 1748-3387. <http://www.nature.com/articles/nnano.2008.67>. Citado na página 94.
- [93] RAMOS, WELYSON TIANO DO SANTOS: *A INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE HIDROGÊNIO NO CRESCIMENTO DE GRAFENO A BAIXAS PRESSÃO*. Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2013. Citado na página 97.
- [94] Ferrari, Gustavo A., Alan B. de Oliveira, Ive Silvestre, Matheus J. S. Matos, Ronaldo J. C. Batista, Thales F. D. Fernandes, Leonel M. Meireles, Gomes S. N. Eliel, Helio Chacham, Bernardo R. A. Neves e Rodrigo G. Lacerda: *Apparent Softening of Wet Graphene Membranes on a Microfluidic Platform*. ACS Nano, 12(5):4312–4320, may 2018, ISSN 1936-0851. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.7b08841>. Citado 2 vezes nas páginas 97 e 98.

- [95] Lima, Amauri Libério de, Lucas A M Müssnich, Taíse M Manhabosco, Hélio Chacham, Ronaldo J C Batista e Alan Barros de Oliveira: *Soliton instability and fold formation in laterally compressed graphene*. Nanotechnology, 26(4):045707, jan 2015, ISSN 0957-4484. <http://stacks.iop.org/0957-4484/26/i=4/a=045707?key=crossref.400765fd90c6bb6bc6ea66d2b20ec9e6>. Citado na página 99.
- [96] Hu, Hai, Baoxing Liao, Xiangdong Guo, Debo Hu, Xiaofen Qiao, Ning Liu, Ruina Liu, Ke Chen, Bing Bai, Xiaoxia Yang e Qing Dai: *Large-Scale Suspended Graphene Used as a Transparent Substrate for Infrared Spectroscopy*. Small, 13(25):1–7, 2017, ISSN 16136829. Citado na página 100.
- [97] Lillemeier, B. F., J. R. Pfeiffer, Z. Surviladze, B. S. Wilson e M. M. Davis: *Plasma membrane-associated proteins are clustered into islands attached to the cytoskeleton*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 103(50):18992–18997, dec 2006, ISSN 0027-8424. <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0609009103>. Citado na página 102.
- [98] Eisa, M., M. Al Dabbas e F. Abdulla: *Quantitative identification of phosphate using X-Ray diffraction and Fourier transform infra red (FTIR) spectroscopy*. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 4(1):270–283, 2015. <https://www.ijcmas.com/vol-4-1/MohammedY.Eisa,etal.pdf>. Citado na página 103.
- [99] Ravi, Jascindra, Anna E. Hills, Eleonora Cerasoli, Paulina D. Rakowska e Maxim G. Ryadnov: *FTIR markers of methionine oxidation for early detection of oxidized protein therapeutics*. European Biophysics Journal, 40(3):339–345, mar 2011, ISSN 0175-7571. <http://link.springer.com/10.1007/s00249-010-0656-1>. Citado na página 103.
- [100] Ren, Ying Ke, Shi Dong Liu, Bin Duan, Ya Feng Xu, Zhao Qian Li, Yang Huang, Lin Hua Hu, Jun Zhu e Song Yuan Dai: *Controllable intermediates by molecular self-assembly for optimizing the fabrication of large-grain perovskite films via one-step spin-coating*. Journal of Alloys and Compounds, 705(January):205–210, may 2017, ISSN 09258388. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838817300476>. Citado na página 103.

- [101] Moayeri, Ali e Abdellah Ajji: *Fabrication of polyaniline/poly(ethylene oxide)/non-covalently functionalized graphene nanofibers via electrospinning*. Synthetic Metals, 200:7–15, 2015, ISSN 03796779. Citado na página 104.
- [102] Song, Wei, Da Wei Li, Yuan Ting Li, Yang Li e Yi Tao Long: *Disposable biosensor based on graphene oxide conjugated with tyrosinase assembled gold nanoparticles*. Biosensors and Bioelectronics, 26(7):3181–3186, mar 2011, ISSN 09565663. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566310008419>. Citado na página 104.
- [103] He, Qiyuan, Shixin Wu, Zongyou Yin e Hua Zhang: *Graphene-based electronic sensors*. Chemical Science, 3(6):1764, 2012, ISSN 2041-6520. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2sc20205k>. Citado na página 104.
- [104] Lim, China Y., Nicholas A. Owens, Ronald D. Wampler, Yixin Ying, Jennifer H. Granger, Marc D. Porter, Makoto Takahashi e Katsuaki Shimazu: *Succinimidyl Ester Surface Chemistry: Implications of the Competition between Aminolysis and Hydrolysis on Covalent Protein Immobilization*. Langmuir, 30(43):12868–12878, nov 2014, ISSN 0743-7463. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la503439g>. Citado na página 104.
- [105] Yang, Jing, Feiyan Pang, Renyi Zhang, Ying Xu, Pingang He e Yuzhi Fang: *Electrochemistry and Electrocatalysis of Hemoglobin on 1-Pyrenebutanoic Acid Succinimidyl Ester/Multiwalled Carbon Nanotube and Au Nanoparticle Modified Electrode*. Electroanalysis, 20(19):2134–2140, oct 2008, ISSN 10400397. <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.200804298>. Citado na página 104.
- [106] Bechtel, H. A., E. A. Muller, R. L. Olmon, M. C. Martin e M. B. Raschke: *Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 111(20):7191–7196, may 2014, ISSN 0027-8424. <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1400502111>. Citado na página 106.