



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa Interdisciplinar em Biociências Aplicadas



LUIS GUSTAVO BAPTISTA MACHUNO

FUNCIONALIZAÇÃO DE MULTICAMADAS DE GRAFENO COM PLASMAS FRIOS
USANDO DIFERENTES MISTURAS GASOSAS

UBERABA, MG

2017



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa Interdisciplinar em Biociências Aplicadas



LUIS GUSTAVO BAPTISTA MACHUNO

**FUNCIONALIZAÇÃO DE MULTICAMADAS DE GRAFENO COM PLASMAS FRIOS
USANDO DIFERENTES MISTURAS GASOSAS**

Dissertação apresentada ao curso Mestrado Acadêmico Interdisciplinar em Biociências Aplicadas na área de concentração Materiais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

UBERABA, MG

2017

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

M135f Machuno, Luis Gustavo Baptista
Funcionalização de multicamadas de grafeno com plasmas frios usando diferentes misturas gasosas / Luis Gustavo Baptista Machuno. -- 2017. 99 f. : il., fig., tab.

Dissertação (Mestrado Interdisciplinar em Biociências Aplicadas)--
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2017
Orientador: Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo

1. Nanotecnologia. 2. Carbono. 2. Grafeno. 3. Deposição química de vapor. 5. Plasma (Gases ionizados). I. Gelamo, Rogério Valentim. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.3

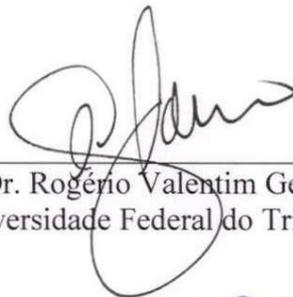
LUIS GUSTAVO BAPTISTA MACHUNO

FUNCIONALIZAÇÃO DE MULTICAMADAS DE GRAFENO COM PLASMAS FRIOS
USANDO DIFERENTES MISTURAS GASOSAS

Dissertação apresentada ao curso Mestrado Acadêmico Interdisciplinar em Biociências Aplicadas na área de concentração Materiais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

7 de julho de 2017.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo - Orientador
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Robson Tadeu Soares de Oliveira Junior
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. José Alexandre Diniz
Universidade Estadual de Campinas

Dedico este trabalho primeiramente a meus pais por tudo que fizeram para eu estar aqui hoje, à minha família e amigos que me apoiaram nesta jornada. Dedico também para Vaneska.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao orientador que colaborou a todo momento com todo desenvolvimento do trabalho, com a obtenção de materiais e pedidos de análises necessárias para a conclusão deste trabalho e a companhia Nacional de Grafite por ter cedido matéria prima para obtenção de MLG deste estudo.

Agraço também a CAPES e CNPq pelo apoio financeiro que permitiu a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos professores Dr. Jair Scarmínio (UEL) e Dr. Chandra Sekhar Rout (IITBBS, Índia), que auxiliaram tanto na aquisição de análises quanto na interpretação dos dados. Agradeço também ao Dr. Abner de Siervo (Unicamp) pelos auxílios com as análises de XPS.

Ainda agradeço a toda minha família e amigos pelo apoio e suporte nesta jornada.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

1. GELAMO, R. V.; AUGUSTO, G. S.; MACHUNO, L. G. B.; MOSHKALEV, S.; VAZ, A. R.; ROUT, C. S.; SAHOO, S.
Plasma-treated multilayer graphene: Synthesis and applications
DOI: 10.1109/SBMicro.2016.7731322
IEEE: 2016 31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)
2. GELAMO, R. V.; MACHUNO, L. G. B.; ABDANUR, R. F.; ALVES, M. O.; SOARES DE OLIVEIRA, R. T.; CARVALHO, F.
Synthesis and characterization of PANI for smart packaging.
Anais do 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.
3. GELAMO, R.V.; MACHUNO, L. G. B.; ROUT, C.S.
Study of plasma treated multilayer graphene properties
Anais do 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.
4. OLIVEIRA, A. R.; MACHUNO, L. G. B.; FURLAN, R. H.; MORAIS, L. C.; GELAMO, R. V.
Obtenção de filmes de multicamadas de grafeno utilizando dip-coating.
Anais do 1 Iberoamerican Congress on Surface, Materials and Vacuum Applications, 2014.
5. PATIL, U. V.; PAWBAKE, A. S.; MACHUNO, L. G. B.; GELAMO, R. V.; JADKAR, S. R.; ROUT, C. S.; LATE, D. J.
Effect of plasma treatment on multilayer graphene: X-ray photoelectron spectroscopy, surface morphology investigations and work function measurements.
DOI: 10.1039/C6RA03046G
RSC Adv. v. 6, p. 48843-48850, 2016.
6. MACHUNO, L. G. B.; LIMA, A. B.; BUSO, R. R.; ABDANUR, R. M. F.; RANGEL, E. C.; GELAMO, R. V.
Desenvolvimento e avaliação de uma fonte DC de alta tensão para utilização em sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica.
DOI: 10.1590/S1517-707620160002.0046.
Matéria (Rio J.) [online]. 2016, vol.21, n.2, pp.492-500.
7. MACHUNO, L. G. B.; OLIVEIRA, A. R.; FURLAN, R. H.; LIMA, A. B.; MORAIS, L. C.; GELAMO, R. V.
Multilayer Graphene Films Obtained by Dip Coating Technique
DOI: 10.1590/1516-1439.005415
Materials Research. 2015; 18(4): 775-780

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo a investigação das modificações induzidas plasma de diversas misturas gasosas em multicamadas de grafeno (*multilayer graphene* - MLG). Para isto foram utilizados alguns métodos de análises que possibilitaram identificar modificações na morfologia de sua superfície (Microscopia óptica, Microscopia de Força Atômica – MFA e Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV), análises químicas e da estrutura cristalográfica (Espectroscopia Raman e Difração de Raios-X - XRD) e sua composição química (Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X - XPS). As principais alterações observadas foram na morfologia das superfícies das amostras, já que o tratamento a plasma promoveu a corrosão das bordas dos flocos de MLG, aumentando a rugosidade em mais de 5% para o tratamento com dióxido de carbono. Resultados obtidos em espectroscopia Raman indicaram um aumento do número de defeitos na estrutura do grafeno. A composição elementar obtida por espectroscopia XPS indicou pequena incorporação de oxigênio (1,55% para tratamento com dióxido de carbono) e nitrogênio (0,4% para tratamento com nitrogênio) na amostra, caracterizando assim a dopagem do grafeno. A estrutura cristalina apresentou pequena variação nas dimensões das células unitárias, comprovando que após o tratamento a estrutura das amostras não foram descaracterizadas significativamente. As medidas de resistividade mostraram aumento de $0,8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (eletrodo puro) para $3,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (tratado CO_2), modificação causada por defeitos inseridos nos MLG's. Os tratamentos aqui descritos promoveram a criação de sítios ativos por inserção de átomos/íons que atuam como dopantes na rede cristalina. Estes sítios podem ser explorados para a construção de sensores e compostos biocompatíveis ou bioativos. O uso de plasma reativo aqui proposto permite uma modificação do grafeno a um custo relativamente baixo com processo realizado em menores tempos comparados a processos químicos tradicionais.

Palavras-chave: Grafeno. Tratamento a plasma. PECVD. Funcionalização. Dopagem.

ABSTRACT

This work aims to investigate the changes in multilayer graphene (MLG) induced by reactive plasmas of various gaseous mixtures. For this, some analytical methods were used to identify changes in surface morphology (optical microscopy, atomic force microscopy – AFM and scanning electron microscopy - SEM), chemical analysis and crystallographic structure (Raman spectroscopy and X-ray diffraction) and elemental composition (X-ray photoelectron spectroscopy). The main changes observed were in surface morphology. The plasma treatment induced the border corrosion in the MLG flakes, contributing significantly to increase the roughness by more than 5% with CO₂ treatment. The elemental composition obtained by XPS showed small incorporation of oxygen (1.55% CO₂ treatment) and nitrogen (0.4% N₂ treatment), indicating a successful graphene doping. The crystalline structure presented small variation in the dimensions of the unit cells, indicating not significant modification by plasma treatment. An increase the electrical resistivity increased ($0.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ - pristine pellets to $3.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ - pellet treated with CO₂ plasma), caused by defects induction in MLG samples. These treatments create active sites by atom/ion insertion acting as dopants in crystalline structure. Therefore, active sites created by plasma treatment can be explored to develop sensors and biocompatible or bioactives compounds. The use of reactive plasma here proposed can optimize the graphene functionalization at relatively low cost and less time of treatment compared with traditional chemical process currently worldwide used.

Key-words: Graphene. Plasma treatment. PECVD. Graphene doping.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Grafeno com linhas indicando tendências de clivagem.....	31
Figura 2 - Imagem de microscopia de força atômica exemplificando as linhas de clivagens..	31
Figura 3 - Dopagem do grafeno com átomos de nitrogênio.....	36
Figura 4 - (a) Grafite expandido termicamente, (b) dispersão de MLG e (c) pó de MLG.....	37
Figura 5 - Pastilhador desmontado mostrando as 3 partes.	38
Figura 6 – (a) Fotografia de uma pastilha de MLG <i>pristine</i> e (b) montagem em suporte para tratamento.	38
Figura 7 - Pastilha no suporte já em tratamento.	39
Figura 8 - Diagrama esquemático do equipamento PECVD utilizado.....	39
Figura 9 - Diagrama simplificado de funcionamento do AFM.	41
Figura 10 – (a) Superfície a ser estudada e áreas (b) projetada e (c) superficial.....	42
Figura 11 - Um <i>Trichodiscus longispinus</i> observado por (a) microscópio óptico e (b) microscópio eletrônico de varredura.	43
Figura 12 - Diagrama simplificado de um MEV.....	44
Figura 13 - Espalhamentos produzidos pela incidência do feixe de elétrons.....	45
Figura 14 - Imagem de flocos de grafeno obtidas por MEV.....	45
Figura 15 - Tipos de espalhamentos da luz.	47
Figura 16 - Diagrama simplificado de um equipamento de espectroscopia Raman.	48
Figura 17 - Espectros de Raman para <i>lasers</i> de diversas energias.	49
Figura 18 - Modo vibracional da grafite que produz o pico G.....	49
Figura 19 - Modo vibracional da grafite que produz o pico D.....	50
Figura 20 - Comparação dos picos D e D' em regiões do grafeno.	51
Figura 21 - Banda 2D de espectroscopia Raman para (a) monocamada, (b) duas camadas, (c) três camadas, (d) quatro camadas de grafeno e (e) <i>highly oriented pyrolytic grafite (HOPG)</i>	52
Figura 22 - Excitação de fotoelétrons por raios-X.	54
Figura 23 - XPS característico de grafeno e óxido de grafeno.....	54
Figura 24 - Diagrama simplificado para análise de difração por raios-X.	55
Figura 25 - Interferência (a) destrutiva e (b) construtiva dos raios-X de um XRD.....	56
Figura 26 - Padrões de XRD para grafite, óxido de grafeno e grafeno.	57
Figura 27 - Região de medida para método de Van der Pauw.....	58

Figura 28 - Imagens obtidas de uma pastilha de MLG tratada com dióxido de carbono e micrografadas (a) sem filtro, e com (b) filtro azul, (c) filtro amarelo e (d) filtro verde.	60
Figura 29 - Micrografia de pastilha de MLG- <i>pristine</i>	61
Figura 30 - Micrografia de pastilha com tratamento MLG-Ar.	61
Figura 31 - Micrografia de pastilha com tratamento MLG-N ₂	62
Figura 32 - Micrografia de pastilha com tratamento MLG-CO ₂	62
Figura 33 - Micrografia de pastilha com tratamento MLG-O ₂	63
Figura 34 – Imagem (a) AFM de MLG- <i>pristine</i> , (b) em 3D e (c) perfil de altura.....	65
Figura 35 – Imagem (a) AFM de MLG com tratamento MLG-Ar, (b) em 3D e (c) perfil de altura.....	66
Figura 36 – Imagem (a) AFM de MLG com tratamento MLG-N ₂ , (b) em 3D e (c) perfil de altura.....	67
Figura 37 – Imagem (a) AFM de MLG com tratamento MLG-CO ₂ , (b) em 3D e (c) perfil de altura.....	68
Figura 38 – Imagem (a) AFM de MGL com tratamento MLG-O ₂ , (b) em 3D e (c) perfil de altura.....	69
Figura 39 – Imagem MEV para uma amostra de MLG- <i>pristine</i>	71
Figura 40 - Imagem MEV para uma amostra de MLG com tratamento MLG-Ar.	72
Figura 41 - Imagem MEV para uma amostra de MLG com tratamento MLG-N ₂	73
Figura 42 - Imagem MEV para uma amostra de MLG com tratamento MLG-CO ₂	73
Figura 43 - Imagem MEV para uma amostra de MLG com tratamento MLG-O ₂	74
Figura 44 - Exemplo de artefato de ponteira em imagem por AFM.....	75
Figura 45 - Magnificação de AFMs para observar detalhes.	76
Figura 46 - Comparação do efeito de escala de altura para o tratamento MLG-O ₂	76
Figura 47 - Espectro Raman para a amostra <i>pristine</i>	77
Figura 48 - Espectro Raman para tratamento MLG-Ar.	78
Figura 49 - Espectro Raman para tratamento MLG-N ₂	78
Figura 50 - Espectro Raman para tratamento MLG-CO ₂	79
Figura 51 - Espectro Raman para tratamento MLG-O ₂	79
Figura 52 - Razão I(D)/I(G) em função do tratamento.	81
Figura 53 - Estimativa de tamanho dos cristais de grafeno em função do tratamento realizado.	82
Figura 54 – Densidade de defeitos estimados em função do tratamento.	82
Figura 55 - Estimativa de distância entre defeitos causados à rede devido a cada tratamento.	83

Figura 56 - Espectro XPS <i>wide scan</i> para identificação de elementos químicos.....	84
Figura 57 - Espectro de XPS para todas amostras na região do pico C 1s.....	85
Figura 58 - Espectro de XPS para todas amostras na região do pico O 1s.....	86
Figura 59 - Espectro de XPS para todas amostras na região do pico N 1s.....	86
Figura 60 - Difratoograma de todas as amostras deste trabalho.....	87
Figura 61 - Difratoograma de varredura de 5° a 25° para todas as amostras deste trabalho.....	88
Figura 62 - Difratoograma de varredura de 24,5° a 29° e 53° a 57° para todas as amostras deste trabalho. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.....	89
Figura 63 - Estrutura cristalina do grafite.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia de ionização e seção de choque para alguns gases	34
Tabela 2 - Nomenclatura de misturas gasosas para tratamento a plasma.....	38
Tabela 3 - Dados de rugosidade e variação de área por AFM.....	70
Tabela 4 - Intensidades e razões de picos para cada tratamento e cálculos de tamanho de cristais, densidade de defeitos e distância entre efeitos.	80
Tabela 5 - Cálculo estequiométrico por XPS	84
Tabela 6 - Dados obtidos do refinamento Rietveld dos difratogramas de raios-X.....	89
Tabela 7 - Resistência de folha e resistividade para todas as amostras deste trabalho.....	90
Tabela 8 - Comparação de resultados obtidos e literatura.....	92

LISTA DE SIGLAS

AFM – *Atomic Force Microscopy* (ou microscopia de força atômica - MFA)

CVD – *Chemical Vapor Deposition* (Deposição de vapores químicos)

BioFET – *Field effect transistor based biosensor* (Biossensor baseado em transistor de efeito de campo)

DC – *Direct current* (corrente contínua)

DNA – *Deoxyribonucleic acid* (ácido desoxirribonucleico)

GO – *Graphene oxide* (Óxido de grafeno)

FET – *Field effect transistor* (ou transistor de efeito de campo)

SEM – *Scanning Electron Microscope* (Microscópio eletrônico de varredura)

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

MLG – *Multilayer graphene* (Multicamadas de grafeno)

PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (Deposição de vapores químicos assistido por plasma)

RF – Rádio frequência

XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X)

XRD – *X-ray diffraction* (Difração de raios-X – DRX)

LISTA DE SÍMBOLOS

sp^2 e sp^3 – Tipos de hibridização do carbono
 μm – Micrômetros (10^{-6} metros)
 ps – Picossegundos (10^{-12} segundos)
 $^\circ$ – Grau (ângulo)
 W_E – Trabalho realizado pelo campo elétrico para mover a partícula de a até b
 \mathbf{F} – Vetor força
 \mathbf{E} – Vetor campo elétrico
 $d\mathbf{l}$ – Diferencial de comprimento
 eV – Elétron-volt, unidade de medida de quantidade de energia
 nm^{-2} – Choques ocorridos por nanômetro quadrado
 λ – Livre caminho médio
 k – Constante de Boltzman ($1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)
 T – Temperatura
 σ – Seção de choque de um gás
 p – Pressão do sistema
 H – Elemento químico hidrogênio
 N – Elemento químico nitrogênio
 NH – Grupo funcional imino
 NH_2 – Grupo funcional amino
 mg – Miligrama
 ml – Mililitro
 $^\circ\text{C}$ – Grau Celsius, unidade de medida de temperatura
 Ar – Gás argônio
 N_2 – Molécula de gás nitrogênio
 CO_2 – Molécula de gás dióxido de carbono
 O_2 – Molécula de gás oxigênio
 mTorr – MiliTorr (10^{-3} Torr), unidade de medida de pressão
 $\Delta A\%$ – Variação porcentual de área
 $A_{\text{superficial}}$ – Área superficial
 $A_{\text{projetada}}$ – Área projetada
 m^2 – Metro quadrado, unidade de medida de área
 m – Metro, unidade de medida de comprimento
 $\%$ – Por cento
 nm – Nanômetro (10^{-9} metros)
 kv – Quilovolt (10^3 volts), unidade de medida de tensão elétrica
 λ – Lambda, comprimento de onda
 E – Energia de uma partícula
 h – Constante de Planck – $4,136 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$
 f – Frequência de uma onda
 c – Velocidade da luz no vácuo – $2,997 \times 10^8 \text{ m/s}$
 E_0 – Energia inicial da partícula

E_T – Energia transitória da partícula
 E_F – Energia final da partícula
 hf – Energia do fóton
 λ_L – Comprimento de onda do laser
 E_L – Energia do laser
 cm^{-1} – Unidade de contagem de onda por centímetro, utilizada em espectroscopia Raman
 L_a – Tamanho médio dos cristais
 n_d – Densidade de defeitos
 cm^{-2} – Números de defeitos ocorridos por centímetro quadrado
 L_D – Distância média entre defeitos
Al – Elemento químico alumínio
 θ – Ângulo de Bragg
 2θ – Ângulo de difração
 d_{hkl} – Distância entre os planos hkl
CuK α – Fonte de raios-X
mA – Miliampère (10^{-3} A), unidade de medida de corrente elétrica
s – Segundo, unidade de medida de tempo
R – Resistência elétrica
V – Tensão aplicada em um circuito
I – Corrente elétrica em um circuito
 R_S – Resistência de folha
 π – Número Pi (3,141593)
 Ω/\square – Unidade de medida de resistência elétrica de folha (Ohm por quadrado)
 ρ – Resistividade elétrica
t – Espessura do material
 α – Ângulo
u.a. – Unidade arbitrária
 ν – Número de onda
1s – Camada de valência do átomo
Å – Angstrom (10^{-10} metros)
 pm^3 – Picômetro cúbico (10^{-36} m³), unidade de medida de volume

SUMÁRIO

1	Introdução	27
1.1	Objetivos gerais	28
1.2	Objetivos específicos.....	28
1.3	Justificativa.....	28
2	Revisão bibliográfica	29
2.1	Tratamento de superfícies	29
2.2	O grafeno.....	29
2.3	Plasma	32
2.4	Deposição de vapores químicos assistido por plasma de micro-ondas (PECVD-MW)	33
2.5	Funcionalização de grafeno a plasma.....	35
3	Metodologia	37
3.1	Obtenção das pastilhas de MLG (multilayer graphene).....	37
3.2	Métodos de análises	39
3.2.1	Microscopia óptica	40
3.2.2	Microscopia de força atômica (AFM).....	40
3.2.2.1	Variação de área	42
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
3.2.4	Espectroscopia de espalhamento Raman.....	46
3.2.4.1	Pico G	49
3.2.4.2	Pico D	50
3.2.4.3	Pico D'	50
3.2.4.4	Banda G' ou 2D.....	51
3.2.4.5	Razão entre intensidades de picos I(D)/I(G)	51
3.2.4.6	Tamanho de cristais (L_a).....	52
3.2.4.7	Densidade de defeitos (n_D)	53
3.2.4.8	Distância média entre defeitos (L_D).....	53
3.2.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	53
3.2.6	Difração de raios-X (DRX ou XRD).....	55
3.2.7	Medidas elétricas	57
4	Resultados e discussões	60
4.1	Microscopia Óptica	60
4.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	64

4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	70
4.4	Comparação entre métodos de imageamento	74
4.4.1	Artefatos de ponteiros	74
4.4.2	Rugosidade.....	75
4.5	Espectroscopia Raman.....	77
4.6	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	83
4.7	Difração de Raios-X	87
4.8	Medidas elétricas	90
4.9	Comparação entre os outros métodos analíticos.....	91
5	Conclusões.....	92
6	Referências bibliográficas	94

1 INTRODUÇÃO

O grafeno vem sendo um material largamente pesquisado para ser aplicado em novos dispositivos de diversas áreas, desde dispositivos eletrônicos[1] até materiais bioativos para medicina[2]. Suas propriedades de baixa resistividade elétrica ($1,2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ sobre SiO_2) [3] e térmica (5000W/mK)[4], alta transmitância do espectro visível (transmitância de 97,7% no espectro visível) [5], alta resistência a tração (módulo de elasticidade de $1,0\text{TPa}$) [6] que podem permitir que este material venha a ser um futuro substituto de diversos componentes, como por exemplo na eletrônica, onde o grafeno depositado sobre silício já foi utilizado para criação de transistor de efeito de campo (FET) operando em frequências superiores a 100GHz [7].

O tratamento de superfícies tem se mostrado uma forma eficiente de agregar novas propriedades para utilizar materiais conhecidos em outras aplicações. Dey *et al.*[8] mostraram que o tratamento a plasma em grafeno resultou em mudanças morfológicas e sugeriu aplicação deste material tratado em diversas áreas. Na área da eletrônica citou a dopagem com nitrogênio como possibilidade para aplicações em dispositivos semicondutores, sensores, baterias, supercapacitores e ainda como catalisador em reações de redução de oxigênio. Ressaltou também novas aplicações em áreas biológicas, tais como, funcionalização de grafeno para tornar-se ativo na detecção de DNA, melhoria em dispositivos do tipo BioFET (biossensores baseados em transistor de efeito de campo), melhoria na eficiência de transporte de elétrons para biossensor de glucose, entre outras sugestões.

O tratamento a plasma está sendo largamente utilizado em diversas áreas, para adição/dopagem com outros elementos químicos além da utilização em limpeza e esterilização de biomateriais[9]. Assim o tratamento a plasma tem se mostrado um método interessante para modificação de superfícies, motivando a produção deste trabalho como uma forma de aperfeiçoar as propriedades do grafeno permitindo novas aplicações como substrato ou componente bioativo.

Neste trabalho foram utilizados tratamentos de superfícies a plasma com diversas misturas gasosas à fim de investigar os tipos de modificações ocorridas nos flocos de multicamadas de grafeno (MLG). Os gases utilizados nas descargas de plasma foram argônio, nitrogênio, dióxido de carbono e oxigênio. Para investigar os efeitos das espécies gasosas nas modificações induzidas, foram usadas misturas de argônio com nitrogênio, dióxido de carbono e oxigênio.

Este trabalho se divide em 5 partes. Na primeira parte serão discutidas as motivações da produção da pesquisa e os objetivos dos tratamentos propostos.

No item 2 (Revisão bibliográfica) serão discutidos embasamentos teóricos que levaram a utilizar o tratamento a plasma de grafeno, determinando os usos atuais do grafeno. Posteriormente, no item 3 serão descritos os métodos de obtenção dos materiais de estudo bem como os métodos de tratamento que foram utilizados neste trabalho, discorrendo sobre parâmetros utilizados e suas influências durante a seção de plasma.

No item 4, resultados e discussões, serão abordados as modificações ocorridas para cada tratamento, comparando os resultados obtidos pelos métodos de imageamento microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), posteriormente observando as ocorrências de defeitos, estados de ligações e modificações cristalográficas com os métodos de análises de espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e difração de raios-X (DRX).

No item 5 (Conclusões) serão discutidas as modificações causadas bem como as possibilidades de aplicações.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Investigar as alterações na estrutura do MLG induzidas por plasmas reativos de diferentes misturas gasosas, tais como, criação de sítios ativos, tratamento de borda, mudanças na condutividade elétrica, aumento de área superficial e outras.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com o sistema de deposição de vapores químicos assistido por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD) usando misturas gasosas que permitam o tratamento de superfícies expostas a esse tipo de descarga (Plasma Reativo), é esperado que as superfícies dos MLGs sofram alterações na morfologia ou na estrutura químicas. Com o auxílio de técnicas avançadas de análise será possível investigar influência das diferentes espécies gasosas utilizadas na criação de defeitos na cadeia carbônica bem como a indução de esfoliação das camadas de grafeno, modificação na composição e estrutura química, morfologia, propiciando dessa forma uma contribuição científica na área de modificação de grafeno.

1.3 JUSTIFICATIVA

Contribuir para um melhor entendimento acerca dos efeitos causados por tratamento a plasma sobre as propriedades físicas e químicas de multicamadas de grafeno, bem como amplificar as possibilidades de aplicações tecnológicas desse importante material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES

Desde o começo das atividades laborais da humanidade é conhecida a utilização de pedras como ferramentas e armas, e mais tarde conseguiram o domínio da manipulação do ferro para aprimorar e criar ferramentas melhores e utilização da têmpera para aprimorá-las. Assim descobriu-se que a fusão térmica de dois ou mais metais poderia gerar ligas metálicas com propriedades otimizadas [10]. Há tempos que diversas ligas de aço são utilizadas nas mais diferentes áreas, mas ainda assim, no transcorrer dos tempos foram necessárias melhorias de certas propriedades para seu uso em certas aplicações, como por exemplo o tratamento de nitretação a plasma que modifica a superfície com a dopagem com nitrogênio melhorando sua resistência mecânica [11]. Há ainda diversos outros métodos que são utilizados, como a deposição de filmes finos, visando a mudança de propriedades dos materiais, podendo resultar em aumento da resistência a tração, torção ou compressão, melhoria da condutividade elétrica, resistência à oxidação e etc [8, 12].

Atualmente, a área de pesquisa em novos materiais ou modificações dos materiais existentes usando tratamentos físicos ou químicos é de grande importância para o setor acadêmico e industrial. Devido ao avanço nos desenvolvimentos de equipamentos e produtos na sociedade atual, novas propriedades necessitam ser constantemente desenvolvidas, o que implica muitas vezes em desenvolvimento de novos tipos de tratamentos de materiais já existentes. Por exemplo, como constatado por Garzón e Tschiptschin [11] ao nitretar o aço é obtida uma liga capaz de suportar maiores tensões de compressão, porém foi necessário desenvolver um estudo para encontrar os melhores parâmetros de tratamento otimizados para a melhoria desta propriedade específica [11].

Porém ainda temos diversos casos onde precisamos de um refinamento deste material para adquirir resultados melhores. Como um exemplo, a lã obtida de ovelhas para confecção de tecidos, tratada com PECVD permite melhorar este tecido conferindo propriedades como branqueamento e torna-lo hidrofóbico, o que dá melhor aspecto ao produto final e também diminuindo seu tempo de secagem após ser lavado [13].

2.2 O GRAFENO

Uma estrutura formada unicamente por carbono na disposição de uma folha bidimensional foi pela primeira vez sugerida pelo pesquisador Wallace [14] em 1947. Porém

apenas em 2004 foi comprovado experimentalmente por Geim e Novoselov [15]. Este material contém apenas ligações com hibridização sp^2 , formando hexágonos, estrutura também chamada de *honeycomb* [15]. Este material já é largamente estudado e possui diversos métodos de análises aplicados para conhecer suas propriedades, bem como suas aplicações.

Após a obtenção experimental do grafeno por Geim e Novoselov [15] em 2004, este material teve grande repercussão na comunidade científica devido às suas interessantes características físicas. Provendo continuação à descoberta, a dupla de pesquisadores e seus colaboradores realizaram pesquisas para caracterizar o material. Dentre seus resultados é possível citar a sua alta transmitância no espectro visível [5], estudos de caracterização do grafeno utilizando espectroscopia Raman [16], alterações no espectro Raman dependente de forças de compressão que deformam a amostra [17], entre outras. A resistência mecânica, também foi estudada por Ovid'ko [6], mostrando que esta propriedade é no mínimo equivalente, quando não for superior ao diamante, material reconhecido pela sua dureza.

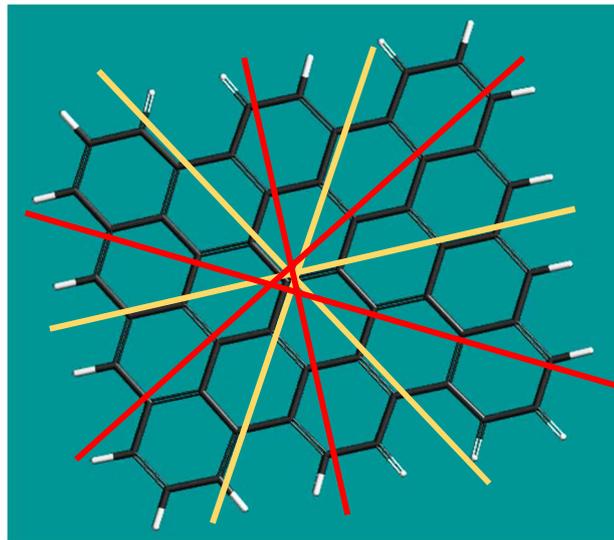
No artigo científico *Rise of graphene*, Geim e Novoselov [1] também citam no item “*Graphenium Inside*” a conhecida limitação das tecnologias baseadas em silício e comenta que o grafeno é um material com potencial para substituí-lo formando novos dispositivos baseados em grafeno capazes de operar em frequências superiores. Um outro artigo [18] relata o uso de uma antena que opera com sucesso na faixa de terahertz. A antena foi construída em um substrato de óxido de silício (SiO_2), posicionado um floco de grafeno ($\sim 10\mu m$) e obtido com litografia por feixe de elétrons. Por fim foi concluído que a troca de substratos influenciou na faixa de comprimento de onda do detector e obteve uma mudança de tempo de subida (*risetime*) de 50ps, possibilitando trabalhar na frequência na faixa de terahertz [19].

Uma das características do grafeno é a tendência de se clivar sobre algumas linhas identificadas na Figura 1, pois são linhas que necessitam menor força, onde é necessário romper menos ligações químicas. Caso haja uma clivagem sobre as linhas vermelhas teremos uma borda chamada *zigzag*, e caso ocorra sobre as linhas amarelas, formará uma borda conhecida por *armchair*. Devido a ser de dimensões de ligações atômicas, não é possível neste trabalho identificar os tipos de bordas nas amostras aqui analisadas. Porém fica importante salientar que a clivagem proveniente da esfoliação do MLG apresenta arestas retas em algumas angulações características. Outras geometrias de bordas são ocasionadas por processos posteriores (plasma reativo).

Algumas clivagens estão exemplificadas na Figura 2, nela é possível observar que se sobreposmos as linhas da Figura 1 é possível estimar os tipos de bordas formadas de acordo com o ângulo entre as linhas de clivagens. Neste exemplo ambos os casos foram identificados

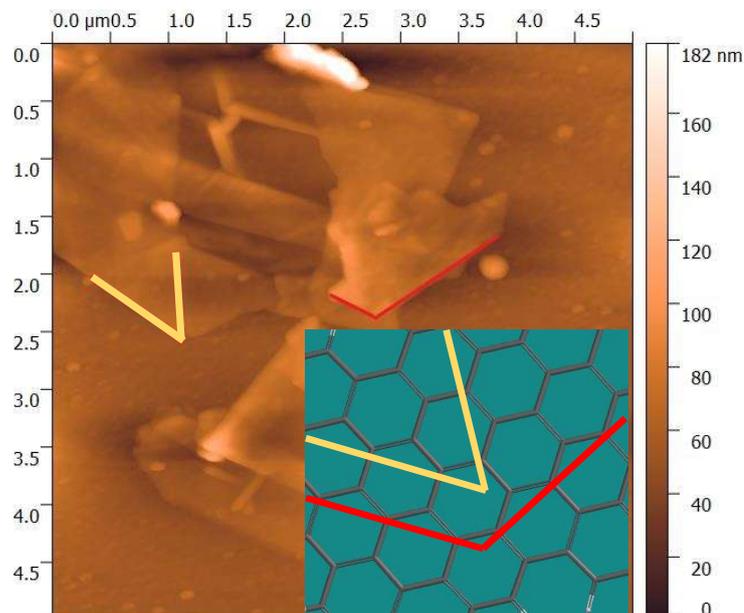
como vértices formados por bordas *zigzag X zigzag* (linhas vermelhas), mas também poderia ser *armchair X armchair* (linhas amarelas) uma vez que seria necessário um método de análise complementar para identificar com exatidão (utilizando espectroscopia Raman [20]). Porém é importante ressaltar aqui que se ângulos de 60° ou 120° forem observados, vértices *zigzag X zigzag* ou *armchair X armchair* serão definidos. Caso os ângulos nos vértices forem de 30° , 90° ou 150° as bordas serão *zigzag X armchair*. Logo, a clivagem do grafeno sempre deve ocorrer nas angulações acima mencionadas, não sendo possível ocorrer clivagens em ângulos aleatórios devido ao número superior de ligações químicas que devem ser rompidas, necessitando deste modo maior energia para ocorrer [21].

Figura 1 - Grafeno com linhas indicando tendências de clivagem.



Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 2 - Imagem de microscopia de força atômica exemplificando as linhas de clivagens.



Fonte: Do Autor, 2016.

2.3 PLASMA

A matéria pode estar presente em diversos estados, sendo os estados mais comuns sólido, líquido e gasoso e dependem, para cada molécula, da energia que foi cedida ou retirada do corpo de prova. Quando um material está no estado sólido considera-se que este corpo está com uma baixa energia em comparação a outras fases da matéria. Caso energia seja cedida a esse material, o mesmo passará para outro estado, normalmente o líquido, mudança de estado conhecida por fusão. Se este corpo continuar a receber energia, passará do estado líquido para o gasoso, esta mudança pode ser chamada de vaporização. Alguns materiais mudam do estado gasoso direto para o sólido ou sólido para o gasoso, esta transição de estado é chamada sublimação [22]. Porém, caso mais energia seja cedida para a matéria no estado gasoso, esta passará para um estado chamado plasma, que é conhecido como quarto estado da matéria. Este estado apresenta um ambiente semelhante ao gasoso, porém muito energético e parte das moléculas presentes passam a estar dispostas na forma iônica, na qual podem ser encontrados elétrons, íons positivos, negativos, átomos, moléculas ou ainda radicais livres. Porém este estado é, na média, neutro pois a presença de íons positivos é balanceado pelos íons negativos existentes no sistema considerado [23].

Para formação do plasma são necessárias descargas de energia no sistema (neste caso a câmara de tratamento) que sejam suficientes para iniciar os quatro processos: excitação e relaxação, ionização e recombinação. Três formas de obter plasma em laboratório são o plasma por descargas em corrente contínua (DC), descargas em radiofrequência (RF) e emissão de micro-ondas. A técnica usada neste trabalho é o plasma assistido por micro-ondas produzido por um magnetron com frequência de 2,4GHz [24].

A excitação é o processo pelo qual há a colisão de um elétron acelerado pelo campo elétrico com um átomo neutro, onde este átomo absorve parte da energia do oriunda do elétron, fazendo com que um elétron ligado ao átomo transite para uma camada eletrônica mais energética. A excitação pode ocorrer por colisão (como explicado acima), fotoexcitação ou excitação térmica, desde que seja maior ou igual a energia mínima de excitação, também conhecida por potencial de excitação [23, 24] .

O processo de ionização ocorre quando um elétron acelerado com grande velocidade colide com um átomo neutro, removendo um elétron deste átomo. Assim este processo resulta em dois elétrons livres e um íon positivo. Estes elétrons serão novamente acelerados e o processo de plasma é mantido [23, 24]. A quantidade de energia necessária para iniciar este

processo depende de um fator chamado energia de ionização ou potencial de ionização, sendo esta a energia mínima necessária que um composto precisa absorver para ejetar um elétron.

O processo oposto da excitação é a relaxação, que ocorre quando já temos um átomo excitado, ou seja, com elétron em camadas mais energética e lugar vago na camada de menor energia. Por ser um estado instável, este átomo/ion/radical livre excitado volta ao seu estado fundamental emitindo um fóton relativo a diferença de energia entre as camadas atômicas produzindo assim as descargas luminosas característica do plasma [23, 24].

O último processo para a formação do plasma é a recombinação, sendo o oposto da ionização, resultante na coalescência de dois íons. Um elétron e um átomo positivo, por exemplo, vagam pelo espaço. Ao colidirem, a recombinação produz átomo neutro, alterando a energia cinética do conjunto. No caso de outros íons que não sejam elétrons, teremos um íon positivo colidindo com um íon negativo (dependente da afinidade eletrônica) então ocorre a recombinação resultando em dois íons neutros. Dependendo da camada em que o elétron está no íon negativo e para qual camada ele vai no íon positivo pode ser emitida uma radiação na faixa dos raios-X, processo chamado de recombinação radioativa [23, 24].

Desta forma, a ocorrência da excitação e ionização promove a geração de íons e elétrons livres que ao serem acelerados pelo campo elétrico colidem com outras moléculas de gases presentes na câmara, permitindo novas ionizações, sustentando dessa forma o estado ionizado da matéria, enquanto perdure o fornecimento de energia ao sistema. Os processos de relaxação e recombinação promovem a emissão de descargas luminosas características do plasma e permitem que estas moléculas voltem ao estado fundamental para nova ionização.

2.4 DEPOSIÇÃO DE VAPORES QUÍMICOS ASSISTIDO POR PLASMA DE MICRO-ONDAS (PECVD-MW)

A deposição de vapores químicos assistido por plasma é um processo de tratamento de materiais onde, no interior de uma câmara, é feito vácuo para diminuir o número de átomos em seu interior, assim o livre caminho médio entre as partículas torna-se maior, existindo maior espaço para que os elétrons sejam acelerados e a colisão ocorra com maior energia [25]. Caso os elétrons não colidam com energia necessária não ocorre o processo de ionização e não será formado o plasma. O vácuo também é necessário para diminuir o número de elementos presentes na câmara, melhorando o processo no sentido de gerar menos contaminantes no tratamento. Tendo em vista que a produção de plasma depende do trabalho realizado pelo campo elétrico sobre os elétrons/íons presentes nos gases no interior da câmara, logo a pressão é de grande importância neste processo. A altas pressões não há livre caminho médio suficiente

para absorver energia do campo elétrico (muitas colisões sucessivas), já a baixas pressões não há átomos suficientes para que exista ionização e emissão de elétrons para colisões sucessivas, ou seja, a frequência de colisão é muito baixa para perpetuação do plasma.

A energia cinética de um íon é proporcional ao trabalho realizado pelo campo elétrico, seguindo a Equação 1 [26].

$$W = \int_a^b \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = -Q \int_a^b \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} \quad (1)$$

Tecnicamente, para ionização de qualquer gás apenas é necessário a incidência de energia para chegar ao estado do plasma, porém em alguns casos é necessária muita energia. É possível realizar algumas alterações nas técnicas a plasma para facilitar a formação do plasma, duas delas são a utilização de pressões mais baixas (vácuo parcial) e adição de um gás nobre, apesar de necessitar de maior energia para ionização (Tabela 1). Gases como criptônio e xenônio tem energia de ionizações mais baixa que o argônio, porém seus custos operacionais são mais elevados, inviabilizando suas utilizações neste experimento [27]. Porém, como foi evidenciado pela Equação 1, a energia cinética do íon está em função da distância que este percorre, à esta distância chamamos de livre caminho médio, compreendendo o momento em que um átomo é ionizado até a colisão do elétron com um outro átomo. Este valor médio pode ser obtido através da Equação 2 a seguir [28]:

Tabela 1 - Energia de ionização e seção de choque para alguns gases

Gás	Energia de ionização [eV]	Seção de choque [nm²]
Argônio (Ar)	15,8	0,36
Criptônio (Kr)	14,0	-
Xenônio (Xe)	12,1	-
Nitrogênio (N ₂)	15,6	0,43
Oxigênio (O ₂)	12,1	0,40
Dióxido de carbono (CO ₂)	13,8	0,52

Fonte: Gross, 2004 [27] e Atkins e Paula, 2017 [28]. Adaptado pelo Autor 2017.

$$\lambda = \frac{k T}{\sqrt{2} \sigma p} \quad (2)$$

onde λ é o livre caminho médio da partícula, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura do gás, σ é a seção de choque para o gás estudado e p é a pressão do sistema. Desta equação temos que o livre caminho médio é inversamente proporcional a seção de choque. Assim para estudo de quatro casos, sendo cada situação com um gás (argônio, nitrogênio, oxigênio ou dióxido de carbono) porém em com as mesmas condições iniciais de temperatura e pressão é possível observar que o argônio permite um livre caminho médio maior que os outros gases, com menor energia de excitação, gerando uma instabilidade inicial para a formação da descarga de plasma.

Deste modo para obter plasma com outros gases citados (N_2 , O_2 e CO_2) é imprescindível o uso de argônio no processo de formação do plasma.

Neste trabalho, sempre será mantida uma mesma pressão parcial de argônio, e para cada tratamento, será adicionado outro gás de tratamento, sendo nitrogênio, dióxido de carbono ou oxigênio para compor os quatro tratamentos propostos.

Em algumas rotinas de fabricação é necessário a utilização de reações químicas em altas temperaturas, porém este aumento de temperatura pode causar efeitos indesejados como a difusão de dopantes ou contaminantes no interior das amostras. Já com o tratamento a plasma, feito em atmosfera reativa (utilizando O_2 , CO_2 por exemplo), há a promoção de reações químicas em temperaturas próximas da temperatura ambiente, com menor efeito de difusão de espécies o que permite um tratamento superficial nos filmes finos [29].

Embora PECVD remeta à expressão “deposição”, esta técnica pode ser usada com sucesso na incorporação de elementos na amostra, como é o caso de oxidação e nitretação, como relatado por Hess *et al* [30], Taylor *et al* [31] e Bakardjieva *et al* [32].

A incorporação de elementos foi comprovada por Taylor *et al* [31] na explicação da utilização deste método de oxidação utilizado pela indústria de semicondutores, de modo para obter óxido de silício parte do *wafers* (pastilha de silício) é consumido, mostrando que o produto não é criado apenas de gases reagentes introduzidos no sistema mas também do substrato [31].

Bakardjieva *et al* [32] explica em seu artigo os efeitos observados ao realizar nitretação a plasma em silício utilizando os gases nitrogênio (N_2) e amônia (NH_3). Através de técnicas de análises químicas foi encontrado uma camada contendo 8% de nitrogênio após 60 segundos de tratamento com N_2 [32].

Goto *et al* [33] relata em seu artigo a utilização de oxidação a plasma utilizando mistura de oxigênio e criptônio com fonte de plasma de micro-ondas por ter uma alta densidade de elétrons e oxigênio por ter baixa energia de ionização. Esta combinação permite um menor efeito de danos por bombardeamento da amostra [33].

Dessa forma podemos considerar que neste trabalho o termo “*Plasma Reativo*” seja mais adequado para os tratamentos realizados nas amostras de MLG, apesar de ter-se utilizado o sistema de PECVD para fazê-lo.

2.5 FUNCIONALIZAÇÃO DE GRAFENO A PLASMA

A utilização de tratamentos a plasma para causar modificação nos flocos de grafeno já é um processo empregado há algum tempo. Um trabalho realizado por Qi *et al* [34] apresenta o tratamento por PECVD com argônio em grafeno visando melhorar a emissão de campo,

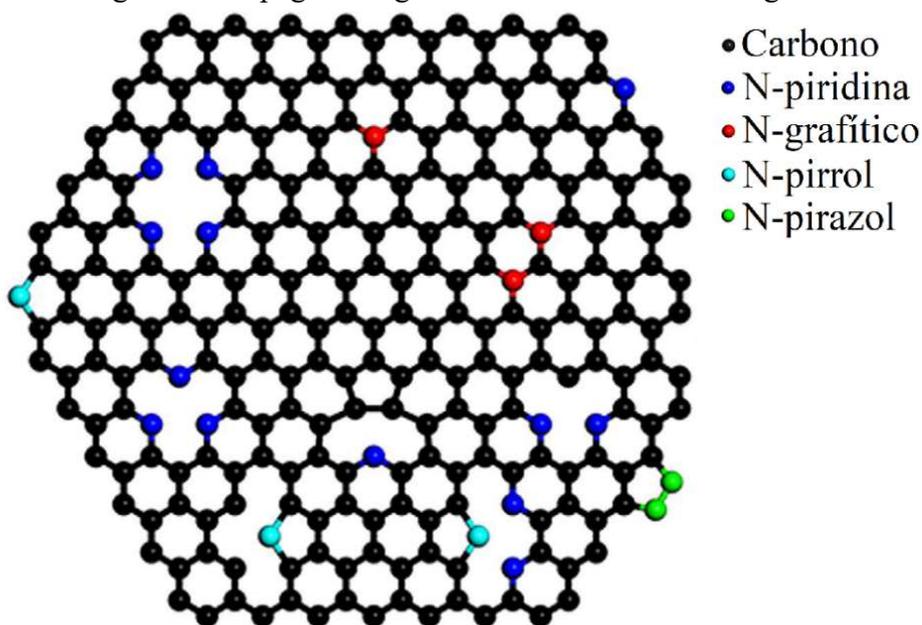
concluindo que as modificações ocorridas pelo tratamento foram relevantes para uma melhora neste tipo de aplicação[34]. Hyung *et al* [35] estudou o efeito da utilização de grafeno para produção de supercapacitores e é discutiu que o tratamento a plasma de nitrogênio nos eletrodos permite que a capacitância seja quadruplicada em relação aos eletrodos sem tratamento [35].

Stankovich *et al* [36] descreve a utilização de plasma de O₂ para a remoção de camadas oxidadas de grafeno quimicamente modificado. Este método realiza a limpeza da superfície para atingir camadas mais puras de grafeno [36].

Lin *et al* [37], relata a obtenção de grafeno dopado com nitrogênio, utilizado plasma de amônia, porém após sua funcionalização podem ser encontrados outros radicais como H, N, NH e NH₂ [37] provenientes do gás utilizado.

Li *et al* [38] citam a dopagem do grafeno com nitrogênio . Estas estruturas se diferem pela forma com que formam ligações na folha de grafeno. Quando presente nas bordas da folha forma ligações com dois átomos de carbono, sendo denominado de N-piridina. Caso este átomo de nitrogênio esteja dentro do plano basal do grafeno ligado a outros três átomos de carbono será denominado de N-grafítico. No caso de apresentar um hidrogênio (NH) será denominado de N-pirrol. E por fim, se dois átomos de nitrogênios estiverem ligados formando uma estrutura do tipo -NH-N= tem-se então uma estrutura conhecida por N-pirazol [38]. Estas estruturas estão ilustradas na Figura 3.

Figura 3 - Dopagem do grafeno com átomos de nitrogênio.



Fonte: Li *et al*, 2016 [38]. Adaptado pelo Autor, 2017.

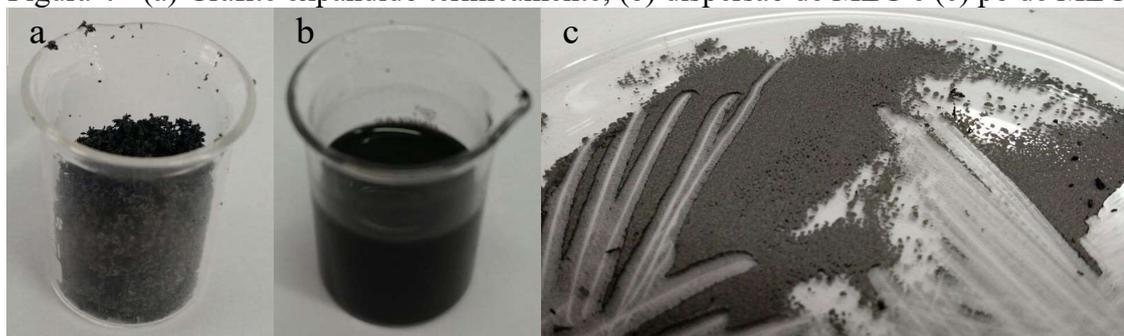
3 METODOLOGIA

Este tópico foi dividido em duas partes para melhor compreensão, sendo uma para a obtenção do material de estudo e outra explicando os métodos de análises escolhidos.

3.1 OBTENÇÃO DAS PASTILHAS DE MLG (MULTILAYER GRAPHENE)

Este trabalho foi iniciado a partir do grafite previamente expandido termicamente (Figura 4a). Foi separada uma massa de 50mg e misturado à um volume de 50ml de álcool isopropílico e levados a um banho ultrassônico para realizar a esfoliação por 2 horas (Figura 4b). A dispersão obtida foi então colocada em uma placa de petri e com auxílio de uma estufa foi promovida a evaporação do isopropanol a uma temperatura de 70°C. Assim sendo obtido o pó de MLG (Multilayer Graphene) (Figura 4c).

Figura 4 - (a) Grafite expandido termicamente, (b) dispersão de MLG e (c) pó de MLG.



Fonte: Do autor, 2016.

Após obtido, o MLG seco é inserido em um pastilhador. O pastilhador demonstrado na Figura 5 é formado por três partes (base, anel e parte superior) que ao montar o anel na base, forma uma cavidade onde o MLG é inserido. A parte superior é encaixada e prensado utilizando uma prensa hidráulica até que seja possível observar uma alta compactação do MLG, sendo observada uma superfície sem irregularidades à olho nu. Esta medida previne que não haja outros gases no interior da câmara no momento do tratamento, interferindo nos resultados finais.

Assim são obtidas as pastilhas de MLG (Figura 6 a). Estas pastilhas são colocadas em um suporte (Figura 6 b) para ser inserida na câmara de vácuo onde é realizado o tratamento de PECVD (Figura 7) e ocorre a funcionalização do material.

Após iniciada a ignição do plasma é contado o tempo de tratamento que varia para cada mistura de argônio e gás de tratamento. Ao fim do tratamento as pastilhas são retiradas e guardadas em dessecador em vácuo para não absorverem umidade.

Os tempos de tratamento variaram para cada tipo de mistura gasosa, sendo que os maiores tempos foram de 20 minutos para MLG-Ar e 15 minutos para MLG-N₂. Para MLG-CO₂ foi tratado por 5 minutos e MLG-O₂, 4 minutos. Os tempos foram obtidos de maneira empírica até encontrar os melhores tempos para cada tratamento. Após definidos os tempos foram feitas novas amostras mantendo utilizando este padrão.

A fim de padronizar a identificação das amostras será utilizada a nomenclatura de acordo com a tabela abaixo (Tabela 2).

Tabela 2 - Nomenclatura de misturas gasosas para tratamento a plasma

Tratamento	Pressão parcial de argônio (mTorr)	Pressão parcial de gás de tratamento (mTorr)	Nomenclatura
<i>Pristine</i>	-	-	MLG- <i>pristine</i>
Argônio	45	-	MLG-Ar
Argônio e nitrogênio	35	20	MLG-N ₂
Argônio e dióxido de carbono	35	20	MLG-CO ₂
Argônio e oxigênio	35	20	MLG-O ₂

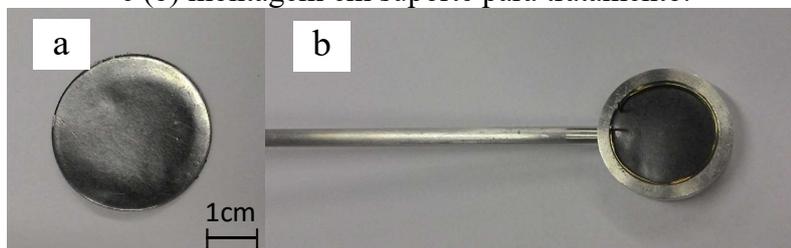
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Figura 5 - Pastilhador desmontado mostrando as 3 partes.



Fonte: Do Autor, 2016.

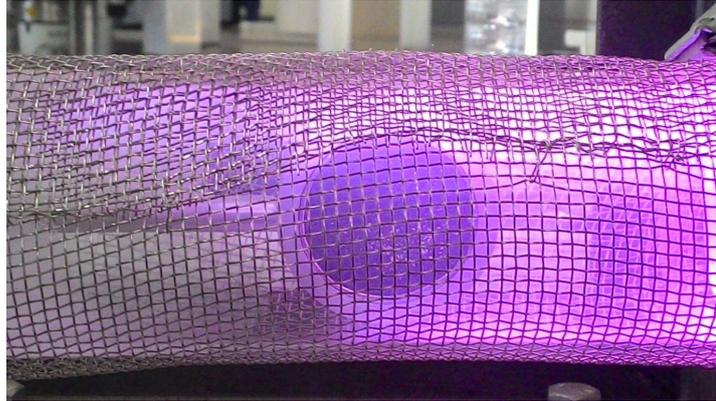
Figura 6 – (a) Fotografia de uma pastilha de MLG *pristine* e (b) montagem em suporte para tratamento.



Fonte: Do Autor, 2016.

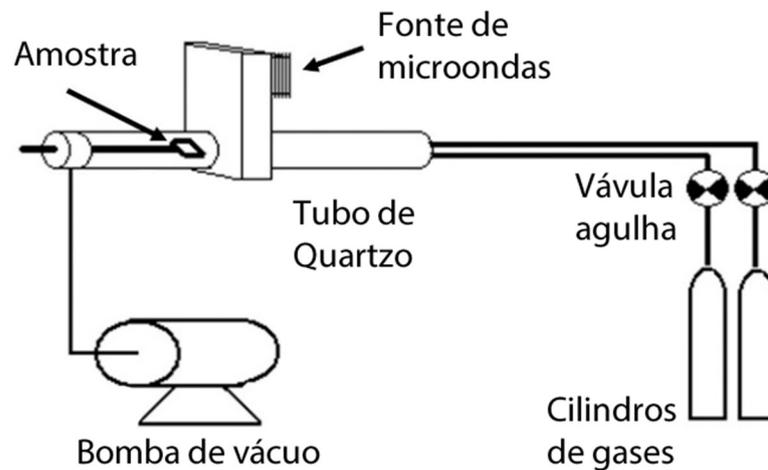
O diagrama esquemático do equipamento PECVD utilizado encontra-se na Figura 8. Este equipamento está instalado no Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma (LFFPP), no campus Univerdecidade I, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

Figura 7 - Pastilha no suporte já em tratamento.



Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 8 - Diagrama esquemático do equipamento PECVD utilizado.



Fonte: CARVALHO, 2015[39]. Adaptada pelo Autor, 2017.

3.2 MÉTODOS DE ANÁLISES

Alguns métodos de análises foram propostos a fim de investigar as modificações ocorridas nas amostras. Os métodos de análises escolhidos para imageamento da amostra foram as microscopias óptica, de força atômica e eletrônica de varredura. Para as análises químicas foram utilizadas as espectroscopias Raman e fotoelétrons excitados por raios-X. Por fim foi utilizada a técnica de difração de raios-X para análise cristalográfica das amostras aqui estudadas.

3.2.1 Microscopia óptica

Esta microscopia consiste na incidência de um feixe de luz na amostra e os raios refletidos/transmitidos são ampliados com a ajuda de lentes e observados na objetiva ou captados por câmeras.

O microscópio utilizado neste trabalho é o metalográfico invertido cujo funcionamento é baseado na reflexão da amostra. Seu funcionamento se dá com a emissão de feixe luminoso proveniente uma lâmpada halógena que compreende de forma mais completa o espectro de luz visível. Esta luz é então condicionada por condensadores, para que o feixe esteja direcionado para a amostra e filtros e/ou polarizador para que condicione a luz em uma faixa de comprimento de onda específico (cor) ou polarizador para que oscilem em uma direção escolhida, analisando a resposta da amostra para cada ângulo. Assim, testes iniciais são realizados para verificar a necessidade de uso de filtro ou polarizador para que as modificações procuradas sejam melhor realçadas.

Caso a imagem tenha uma grande diferença de alturas é difícil que haja um foco que abranja todos pontos da área a ser analisada. Assim, foram obtidas diversas imagens de uma mesma região com diferentes alturas focais e remontadas digitalmente numa imagem única. Para isto foi utilizado o *software* ImageJ com o *plugin* Extended Depth of Field. O equipamento utilizado foi um microscópio metalográfico invertido da marca Nova, modelo 156-T, com objetiva de 50X e câmera CCD para captura de imagens. Este equipamento encontra-se no LFFPP, na UFTM, unidade Univerdecidade I.

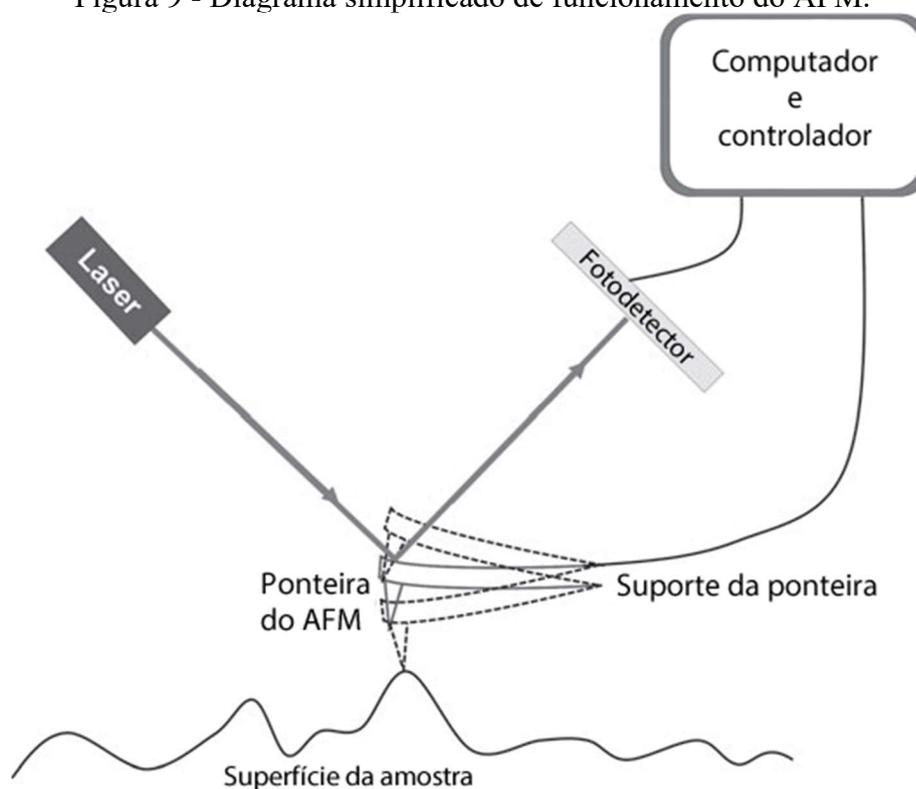
3.2.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é um método que, diferente da microscopia óptica não gera imagem pela reflexão/transmissão da luz. Seu funcionamento consiste em emitir um feixe de *laser* que incide em uma ponteira e é por fim refletido em direção a um fotodetector (ver Figura 9). Quando uma força atua nesta ponteira ela é defletida, alterando o ponto no qual o *laser* incide no fotorreceptor gerando dessa forma um deslocamento na altura em relação a um ponto de referência no plano. Ao realizar esta medição em vários pontos de uma área delimitada previamente é recriada uma imagem digital constando cada altura medida [40] numa área (X versus Y) varrida pelo equipamento.

Há basicamente três modos de realizar as medidas: contato, contato intermitente e dinâmico. No modo contato a ponteira é arrastada pela amostra e é feita a medida conforme descrita anteriormente. O modo contato intermitente é realizado com a ponteira abaixando na amostra, medindo sua altura e sendo levantada para que seja movida na direção de varredura e

abaixada novamente. Isto faz com que não ocorra o arraste da ponteira sobre a amostra evitando danos à amostra, desta forma este é o modo mais indicado para amostras biológicas ou imersas em líquidos. O último modo comentado é o modo dinâmico, modo na qual a ponteira não toca a amostra. A ponteira possui uma vibração ressonante com um cristal no *cantilever*. Quando uma força de atração proveniente da amostra interage com a ponteira esta tem sua frequência de vibração alterada e ao ser comparada com o segundo cristal é possível calcular a força exercida através da variação de frequência. Ao calcular esta força o AFM ajusta a altura da ponteira para que uma força constante seja exercida na ponteira em toda a varredura da amostra [40].

Figura 9 - Diagrama simplificado de funcionamento do AFM.



Fonte: ZHANG, 2011[41]. Adaptado pelo autor, 2017.

Com as imagens obtidas no equipamento, o *software* Gwyddion é utilizado e auxilia a tratar a imagem para facilitar sua análise. Por este *software* alguns artefatos gerados no processo de aquisição da imagem podem ser diminuídos ou até mesmo removidos, usando ferramentas como suavização, correção de inclinação entre outras ações que podem melhorar o entendimento da imagem e comparação de resultados. Outra funcionalidade do *software* é fazer certos cálculos estatísticos para caracterizar a amostra, sendo elas, alturas máxima, mínima e média, rugosidade, área superficial, entre outras. A extração de perfil também é uma ferramenta muito útil pois permite ver o perfil sob uma corte na imagem e assim é possível observar a espessuras de flocos de MLG ou ainda outras nanoestruturas existentes na superfície.

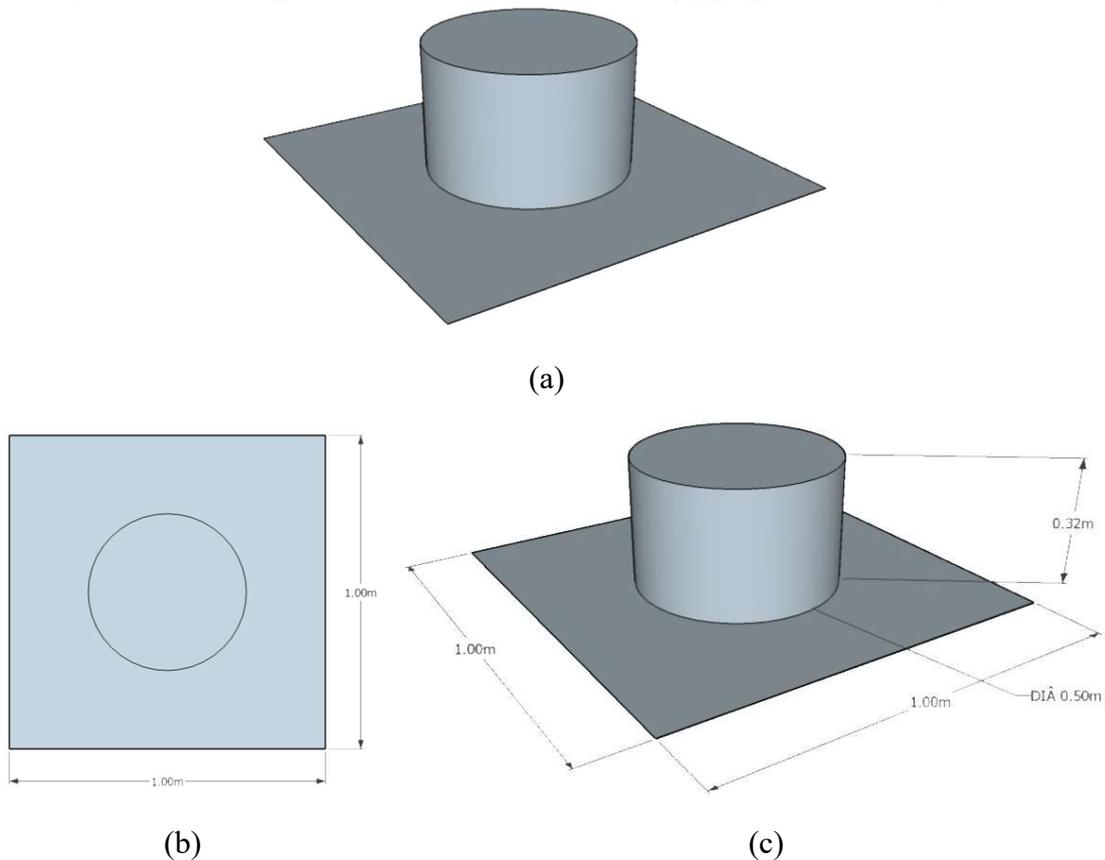
3.2.2.1 Variação de área

O *software* Gwayddion permite calcular a área projetada e a área superficial, para através da Equação 3 conhecer a variação de área de uma determinada região da amostra.

$$\Delta A_{\%} = \frac{[(A_{\text{superficial}} - A_{\text{projetada}})]}{A_{\text{projetada}}} \cdot 100 \quad (3)$$

A diferença das áreas é a forma com que são feitas suas medições. Utilizando a superfície fictícia ilustrada na Figura 10a, a superfície projetada é calculada considerando apenas a área da vista superior, por exemplo, na Figura 10b a área projetada obtida é de $1,00\text{m}^2$ considerando suas arestas de $1,00\text{m} \times 1,00\text{m}$. Já para a área superficial (Figura 10) é contabilizado seu relevo, no exemplo é necessário somar a superfície lateral do cilindro, totalizando $1,50\text{m}^2$. Utilizando a Equação 3 é então encontrada a variação de 50% em relação à área projetada.

Figura 10 – (a) Superfície a ser estudada e áreas (b) projetada e (c) superficial.



Fonte: Do Autor, 2017.

O equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo SPM9700, utilizando ponteira para modo dinâmico. Foi testado imageamento utilizando modo contato, porém ocorreram

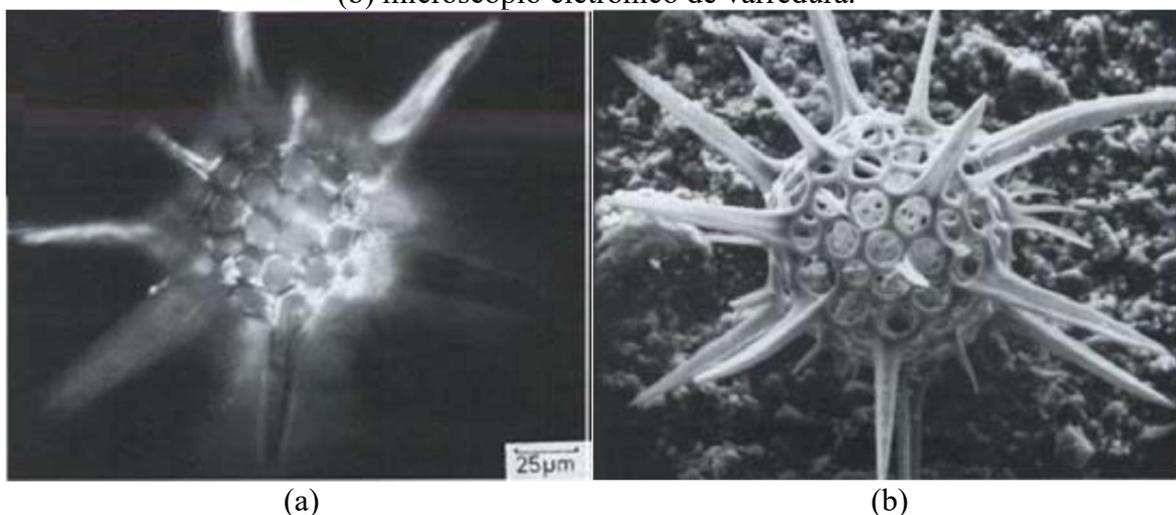
diversos artefatos nas imagens que não foi possível contornar ou tratar via software. Este equipamento está alocado no LFFPP, na UFTM, campus Univerdecidade I.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta microscopia consiste em utilizar um feixe de elétrons para obter imagens de alta qualidade e em escalas muito inferiores aos microscópios que utilizam luz no espectro visível, podendo fornecer imagens com resolução de no mínimo 1 a 10nm [42]. A Figura 11 temos um *Trichodiscus longispinus* observado em um microscópio óptico e por um microscópio eletrônico de varredura, nas mesmas magnificações, deixando claro a qualidade superior do imageamento obtidos pelo MEV de dimensões da ordem de micrômetros [43].

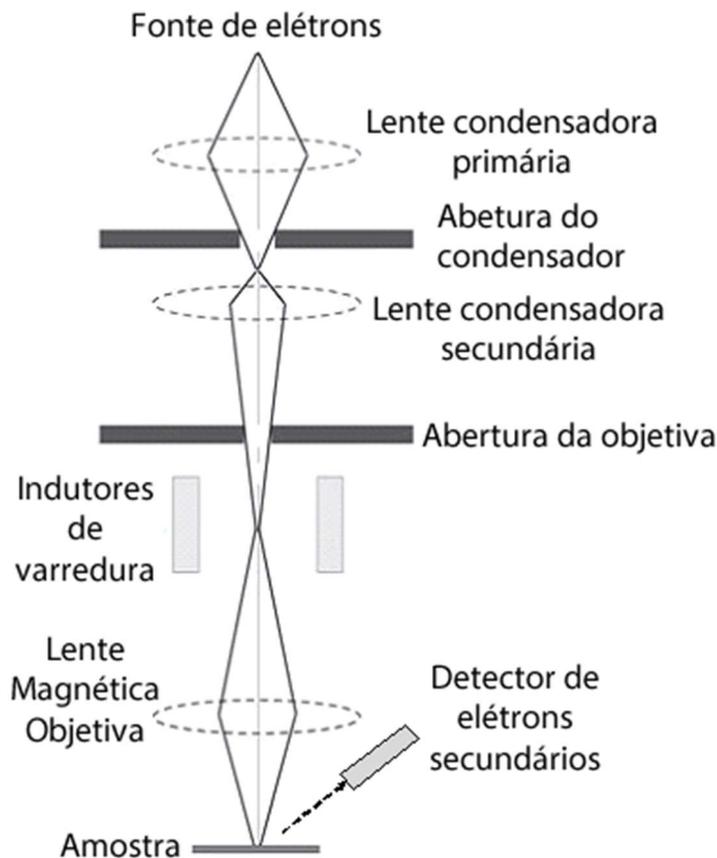
O diagrama de um MEV está ilustrado na Figura 12 com os principais dispositivos. O seu funcionamento consiste em utilizar um feixe de elétrons gerado pelo emissor de elétrons que é alimentado por uma fonte de alta tensão e este feixe é colimado por um primeiro condensador, tendo a largura do feixe limitado pela abertura do condensador, passa então por um segundo condensador e novamente este tem sua largura limitada desta vez pela abertura da objetiva. Com o feixe devidamente condicionado, esta passa pelos indutores de varredura, responsáveis por defletí-lo em diversos pontos consecutivos realizando um movimento de varredura por toda região selecionada para análise. Por fim este feixe atravessa a lente magnética objetiva e incide na amostra produzindo diversos espalhamentos de diferentes fenômenos que após serem coletados podem ser utilizados para obter análises, podendo ser separadas em modos de imageamento ou métodos analíticos [42].

Figura 11 - Um *Trichodiscus longispinus* observado por (a) microscópio óptico e (b) microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: GOLDSTEIN, J. *et al.*, 1992 [43]. Adaptado pelo Autor, 2017.

Figura 12 - Diagrama simplificado de um MEV.



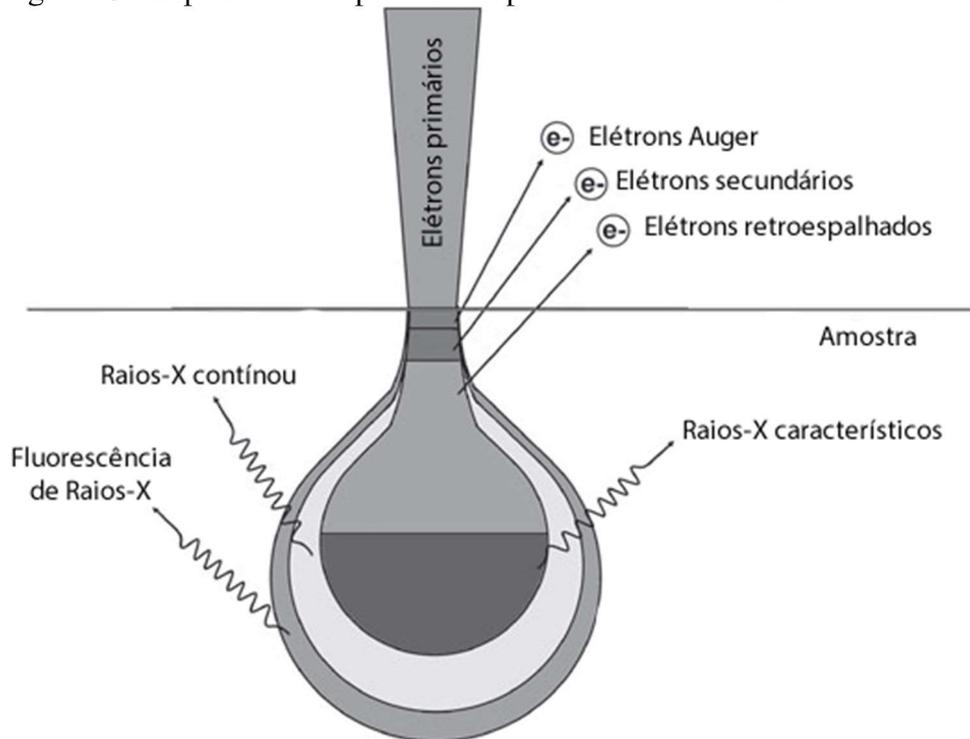
Fonte: ZHANG et al., 2011[41]. Adaptado pelo Autor, 2017.

Com relação aos modos de imageamento temos o modo de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), elétrons transmitidos, corrente induzida por feixe de elétrons, espectroscopia de energia dissipativa e elétrons Auger. Os métodos analíticos são análise cristalográfica da estrutura, orientação e microanálise elemental, cujos espalhamentos para análise estão identificados na Figura 13. Cada modo de imageamento está relacionado a uma energia do feixe de elétrons incidente bem como de um detector específico para sua obtenção. A varredura do feixe gerado pelo espalhamento do feixe incidente numa área X versus Y da amostra a ser analisada é utilizada para a construção da imagem.

Reimer [42] e Kaufmann [44] mostraram que o modo de elétrons secundários é o mais indicado para fins de imageamento garantindo a melhor resolução da imagem [42, 44], portanto este método foi utilizado neste trabalho para obtenção de imagens das amostras de MLG.

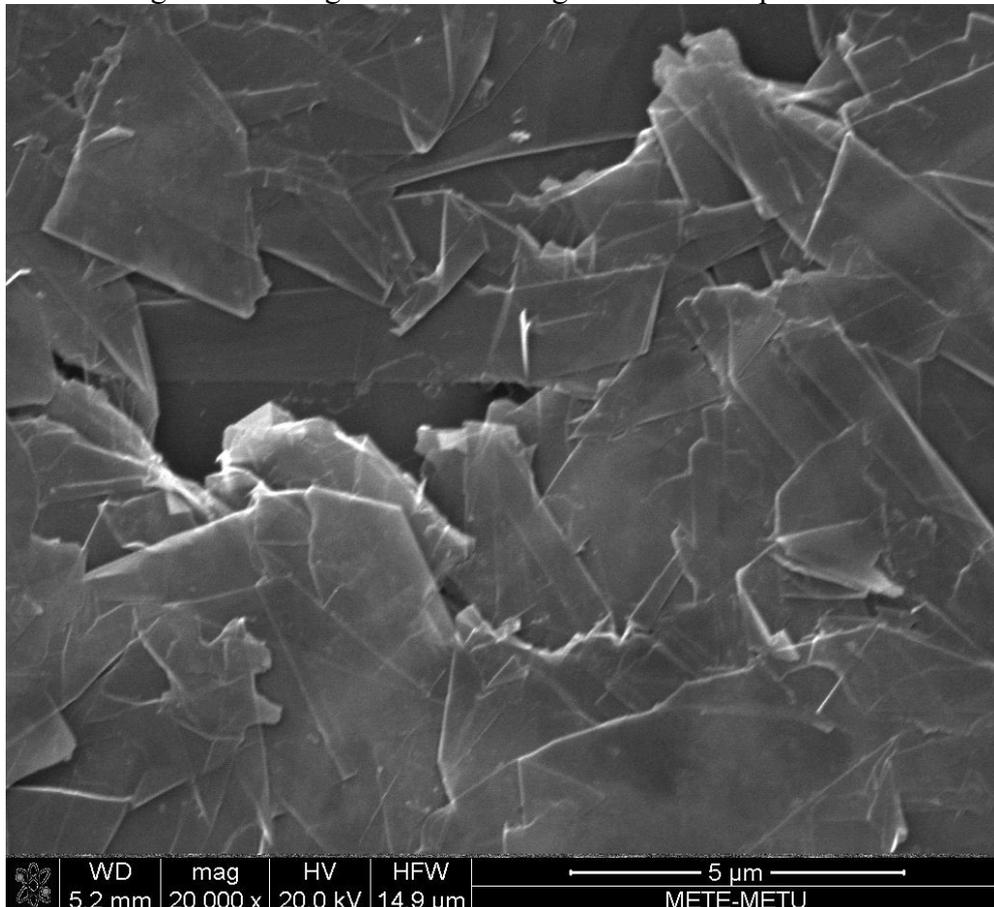
Na Figura 14 temos um exemplo de imagem obtida por MEV de flocos de grafeno. Esta imagem é de um papel de grafeno comercializado pela empresa Nanografi [45]. O equipamento utilizado para obtenção de imagens é um FIB-SEM Dual FIB: FEI Nanolab 200, com feixe de elétrons de até 30kV, instalado no Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp.

Figura 13 - Espalhamentos produzidos pela incidência do feixe de elétrons.



Fonte: ZHANG *et al.*, 2011[41]. Adaptada pelo Autor, 2017.

Figura 14 - Imagem de flocos de grafeno obtidas por MEV



Fonte: Nanografi.com [45], 2017

3.2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

As moléculas, quando excitadas com determinada energia tem a característica de produzir uma vibração, de modo que as ligações atômicas possam sofrer uma distensão ou uma mudança no ângulo formado com outras ligações, estas oscilações são conhecidas por modos vibracionais. Os modos vibracionais podem produzir um momento dipolo em uma molécula, ou seja, a resultante do dipolo produzido por cada ligação podem se anular, dizemos que o momento dipolo da molécula é zero ou caso sua combinação não se anula, apresentando um momento dipolo diferente de zero [46].

Caso o modo vibracional obtenha momento dipolo diferente de zero, este efeito será observado na espectroscopia no infravermelho, pois estas vibrações ocorrem apenas absorvendo a radiação infravermelho [46]. Neste método de análise ondas de diversas energias (vários números de onda, ou frequência) incidem sobre a amostra, porém apenas as com comprimento específico para um determinado modo vibracional são absorvidas gerando um pico ou banda, as demais não interagem com a amostra e, portanto, não são detectadas.

Antes do próximo caso é interessante lembrar a equação de Einstein para a energia do fóton a seguir (Equação 4) [47], com manipulação matemática pode se calcular comprimento de onda λ em função da energia E do fóton (Equação 5);

$$E = h \cdot f = h \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

Então:

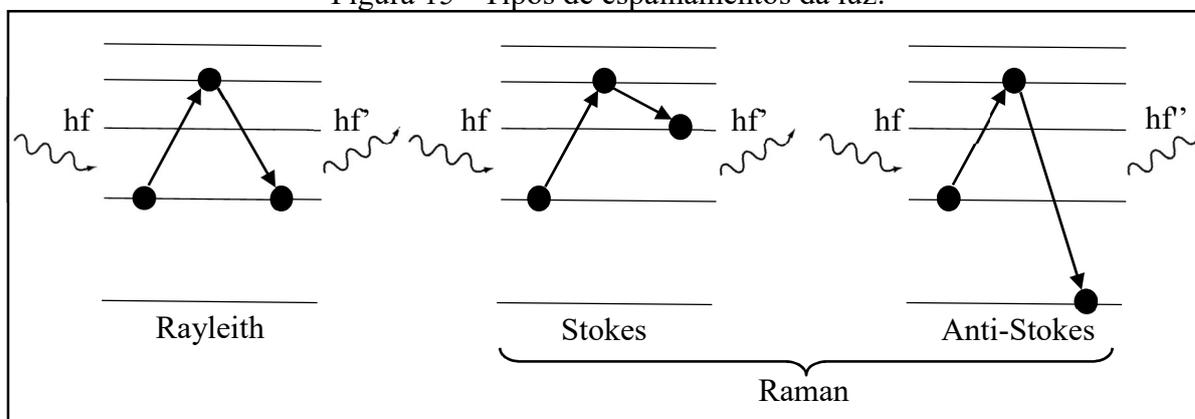
$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} \quad (5)$$

No caso em que o modo vibracional apresente momento de dipolo igual a zero, dois tipos de espalhamento da luz podem ocorrer: o elástico ou o inelástico. O espalhamento elástico também é conhecido por espalhamento Rayleigh (Figura 15). Este ocorre quando a molécula absorve uma quantidade de energia através do feixe de laser incidente com um determinado comprimento de onda e o elétron passa para um nível virtual de energia (estado mais energético) e retorna para o mesmo nível de energia inicial. Neste caso temos que a quantidade de energia absorvida é exatamente igual a energia reemitida, logo este espalhamento ocorre no mesmo comprimento de onda da fonte, obedecendo a Equação 5 [46].

O efeito Raman é o espalhamento inelástico da luz, ou seja, ao ocorrer o espalhamento, a energia emitida pode ser maior ou menor que a incidente. Este espalhamento é conhecido por inelástico devido ao fato de ocorrer quando uma molécula em um estado energético E_0 recebe a energia de um fóton passando para um estado energético transitório E_T , retornando para um estado E_F diferente do inicial (E_0). Quando é espalhada uma onda de menor energia que a

incidente, tem-se o chamado espalhamento Stokes Raman. Caso a onda espalhada seja de maior energia em relação a recebida, ocorre o espalhamento anti-Stokes Raman[46].

Figura 15 - Tipos de espalhamentos da luz.



Fonte: Tipler[47]. Adaptado pelo Autor, 2017.

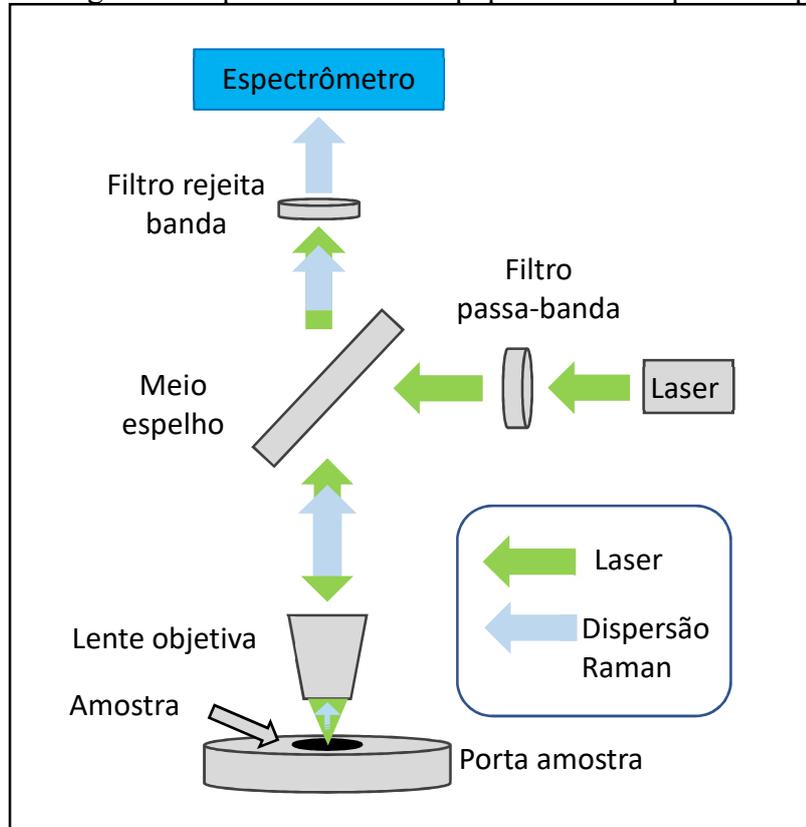
Pela Figura 15 observa-se que para a dispersão Rayleigh, a energia espalhada é igual a energia incidente ($hf' = hf$), enquanto para as dispersões Raman, há uma energia menor ($hf' < hf$) ou maior ($hf' > hf$) que a incidente (tipo Stokes e anti-Stokes, respectivamente) [47].

O funcionamento de um equipamento para obter a espectroscopia Raman consiste em utilizar um feixe de *laser*, devidamente condicionado, incidente na amostra que produz os espalhamentos, que por sua vez são conduzidos para um espectrômetro onde a intensidade de luz é coletada em função dos comprimentos de onda, originando assim o espectro dos espalhamentos. Logo, neste espectro, temos alguns comprimentos de onda com alta intensidade, chamados de picos, que nos remete ao modo vibracional detectado [46].

O diagrama simplificado contendo as principais partes do equipamento em questão pode ser verificado na Figura 16. Nesta figura temos uma fonte de laser com seu feixe voltado para um filtro passa-banda. Este filtro é responsável por permitir que apenas um comprimento de onda λ_L chegue a amostra, no caso o comprimento de onda do laser utilizado. Parte deste feixe é refletido por um meio espelho e ao passar por lentes objetivas permite o ajuste do foco do laser na amostra. A amostra produzirá os espalhamentos de acordo com os modos vibracionais ativos em Raman. Estes fótons produzidos seguem o caminho oposto juntamente com o laser refletido, passando novamente pela lente objetiva, porém uma porção do espectro contendo laser e espalhamentos é desviado pelo meio espelho, outra porção atravessa-o chegando ao filtro rejeita-banda. Este filtro permite a passagem de todo espectro com exceção de um comprimento de onda para qual ele foi fabricado, neste caso o comprimento de onda rejeitada é o mesmo do laser λ_L . Esta escolha é feita pois devemos lembrar que o efeito Raman espalha apenas ondas com comprimentos de ondas diferentes da incidida. Por fim, apenas os espalhamentos seguem

para um espectrômetro que coleta as intensidades para cada comprimento de onda e os envia para um computador que compila o espectro de espalhamentos Raman.

Figura 16 - Diagrama simplificado de um equipamento de espectroscopia Raman.



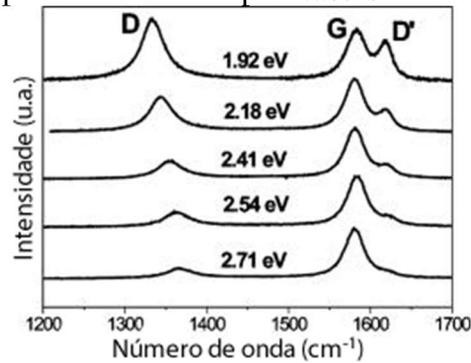
Fonte: Chrimes, Adams F. *et al*[48]. Adaptado pelo Autor, 2016.

Utilizando a espectroscopia Raman para caracterizar o grafeno, diversas informações podem ser obtidas, como espessura dos flocos de MLG, cálculo estatístico de quantidade de defeitos e até a distância média entre eles. Outra informação muito relevante obtida é se estes defeitos foram causados na superfície dos flocos ou em suas bordas.

Um estudo realizado por Cançado *et al* [49] apresentou as espectroscopias Raman com cinco lasers de diferentes energias E_L (comprimentos de ondas λ_L diferentes), onde foi verificado a dependência da posição e intensidade dos picos com a energia do laser, ilustrado na Figura 17. Logo para comparar resultados Raman é necessário que sejam feitos com laser de mesmo comprimento de onda. Como a unidade de intensidade é arbitrária é possível alterar a altura do espectro, desde que seja aplicado o mesmo fator de divisão para todos comprimentos de onda [49]. Este fato também é novamente comentado no trabalho de Malard *et al* [50].

O espectro obtido pela análise Raman possui alguns picos de grande importância para a caracterização da amostra de grafeno, sendo possível ainda trabalhar com suas razões para obter outras informações. Os principais picos e análises possíveis são descritas abaixo.

Figura 17 - Espectros de Raman para *lasers* de diversas energias.

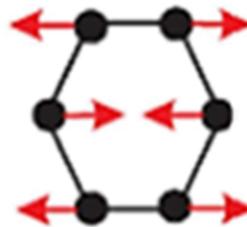


Fonte: Cançado *et al*, 2006[49]. Adaptada pelo Autor, 2017.

3.2.4.1 Pico G

Inicialmente é estudado o pico considerado como o mais importante pois é característico da estrutura gráfica, o pico G. Conforme descrito por Ferrari e Robertson [51], este pico ocorre em cadeias de carbono que formam as estruturas hexagonais por ligações sp^2 , devido ao modo vibracional promover um estiramento linear dos hexágonos como está demonstrado na Figura 18.

Figura 18 - Modo vibracional da grafite que produz o pico G.



Fonte: WAHAB, 2015[52]. Adaptada pelo Autor, 2017.

Logo, em um floco de MLG, este é um modo vibracional que deve existir, sendo sempre esperado um pico de alta intensidade e bem definido, ou seja, centrado em um número de onda com uma pequena largura à meia altura, característica de estrutura com alto ordenamento e baixa quantidade de defeitos.

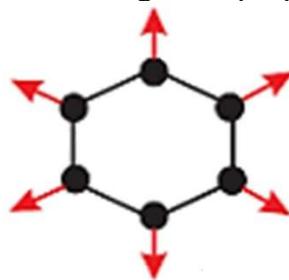
No estudo realizado por Ferrari e Robertson[51] relata-se que o pico (ou banda) G pode ser detectado em diferentes frequências, dependendo do material analisado (nanotubo de carbono, grafite, nanofibra de carbono, grafeno, nanobelts, etc), porém sem alterar sua forma (gaussiana). Em uma estrutura gráfica perfeita este pico está centrado em 1580cm^{-1} , já em uma amostra de grafite nanocristalino, sua posição será alterada para 1600cm^{-1} . Para estas duas estruturas é esperado que apresentem 0% de carbono com hibridização sp^3 , dessa forma o pico G caracteriza a amostra como estrutura gráfica. No estado amorfo, a amostra pode apresentar aproximadamente 20% de carbono sp^3 e este pico passa a estar centrado em aproximadamente

1510cm^{-1} . Quando a amostra for caracterizada como amorfo tetraédrico o pico G estará centrado próximo à 1570 cm^{-1} , porém agora apresentando aproximadamente 85% de carbono sp^3 . Portanto o número de onda em que este pico está posicionado pode ser um indício da forma alotrópica do carbono no material amostrado [51].

3.2.4.2 Pico D

Um outro pico investigado no trabalho de Ferrari e Robertson [51], originário dos defeitos presentes nas amostras. O modo vibracional que produz o espalhamento deste pico é conhecido por *breathing* devido ao estiramento radial dos hexágonos (representado na Figura 19), remetendo ao movimento de respiração. Caso o feixe de laser incida sobre regiões sem defeitos, as células ficam impossibilitadas de vibrar, pois as células hexagonais tendem a esticar ao mesmo tempo, mas em direções opostas e, portanto, não geram este pico de espalhamento no espectro. Os defeitos na rede (um heteroátomo, por exemplo) criam espaços onde os hexágonos vizinhos conseguem esticar e executar o modo vibracional, produzindo espalhamento Raman. Logo a posição e intensidade deste pico nos remete à quantidade de defeitos existentes na folha de grafeno[51].

Figura 19 - Modo vibracional da grafite que produz o pico D.



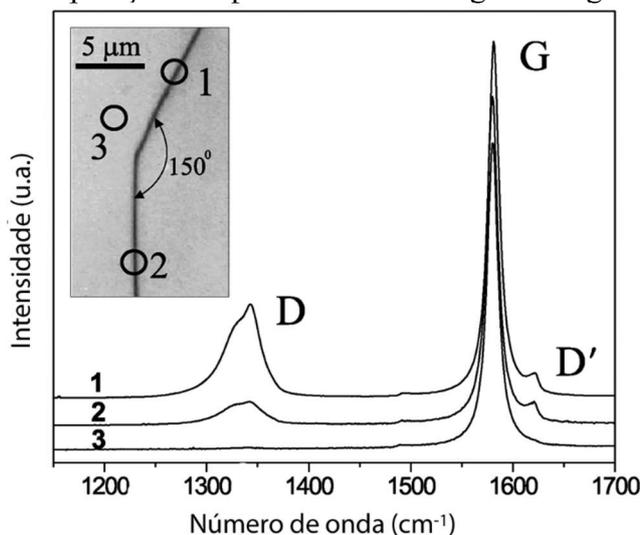
Fonte: WAHAB, 2015[52]. Adaptada pelo Autor, 2017.

3.2.4.3 Pico D'

O pico D', assim como o pico D, é originado pela ocorrência de defeitos da estrutura cristalina, porém pico D' é um pico originado da ocorrência de uma dupla ressonância *intravalley*, ou seja, não ressoa em um átomo vizinho, apenas ressoa a energia no próprio átomo. Uma grande utilidade para este pico é identificar o tipo de borda dos flocos, sendo que as bordas podem ser interpretadas como defeito pois não dão sequência ao cristal de grafeno. A intensidade do pico D' é independente do tipo de borda (*zigzag* ou *armchair*), o que não ocorre com o pico D, uma vez que a intensidade deste para a borda *zigzag* é quatro vezes menor que para a borda *armchair*. Para que este estudo possa ser realizado entre diferentes amostras é possível utilizar a razão $I(D)/I(D')$. Observando a Figura 20 temos três espectros Raman para

três pontos delimitados nas regiões em detalhe. Os pontos 1 e 2 encontram-se sobre bordas. Como na região 1 a razão $I(D)/I(D')$ é aproximadamente quatro, podemos dizer que a região 1 apresenta uma borda *armchair* e como a razão na região 2 é aproximadamente 1 temos uma borda *zigzag*. A região 3 está sobre uma região plana de cristalinidade perfeita, logo não apresenta defeitos[20].

Figura 20 - Comparação dos picos D e D' em regiões do grafeno.



Fonte: CANÇADO, 2004 [20]. Adaptada pelo Autor, 2017.

3.2.4.4 Banda G' ou 2D

Esta é uma banda de grande importância para identificação do número de camadas de grafeno presentes na amostra [50]. Pode ser decomposto em diversas curvas Lorentzianas, havendo relação entre o número de curvas e o formato final do pico 2D (demonstrado na Figura 21). Para apenas uma camada temos apenas uma curva Lorentziana, porém aumentando o número de camadas temos várias contribuições, até que o pico adquire uma forma característica da Figura 21e, relativa ao grafite pirolítico de alta orientação (*highly oriented pyrolytic graphite* – *HOPG*), material com alta orientação de folhas de grafeno e elevados números de camadas, agrupamento de certa forma parecido com multicamadas de grafeno (MLG)[50].

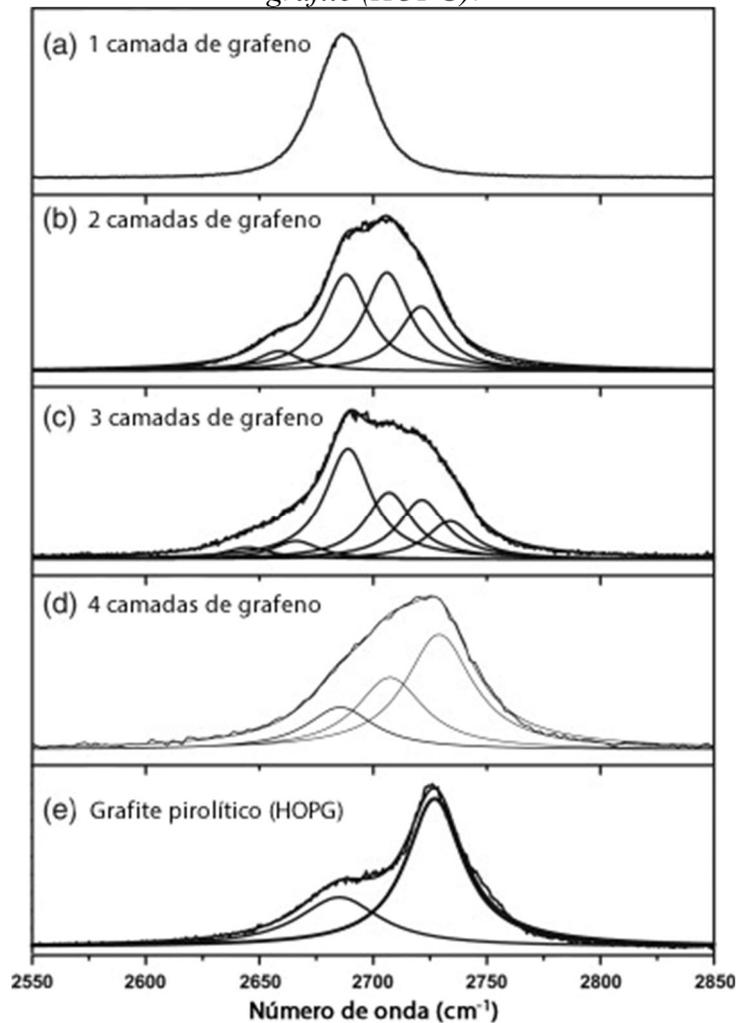
Logo, esta banda é uma forma relevante para a caracterização do número de camadas de grafeno presente na amostra. Com estes picos citados já é possível obter informações sobre a presença de cadeia gráfitica, bem como os defeitos presentes na mesma, bem como sua espessura, dados relevantes para caracterizar o material.

3.2.4.5 Razão entre intensidades de picos $I(D)/I(G)$

Ao utilizar um espectro Raman, pode ser difícil sua comparação com outros trabalhos uma vez que a intensidade do pico se apresenta em unidades arbitrárias, porém uma forma de

operar na comparação entre tratamentos é utilizar as razões entre picos I(D)/I(G). Desta forma é possível observar a ocorrência de defeitos em relação a cristalinidade da rede, sendo que quanto mais próximo de zero esta razão estiver, menos defeitos podem ser encontrados na folha de grafeno. Esta informação é de fundamental importância pois esta razão será utilizada para cálculos posteriores [21, 51, 53, 54].

Figura 21 - Banda 2D de espectroscopia Raman para (a) monocamada, (b) duas camadas, (c) três camadas, (d) quatro camadas de grafeno e (e) *highly oriented pyrolytic grafite (HOPG)*.



Fonte: MALARD *et al.*, 2009 [50]. Adaptada pelo Autor, 2017.

3.2.4.6 Tamanho de cristais (L_a)

O L_a é uma média dos tamanhos dos cristais pode ser calculada pela Equação 6. Esta equação mostra uma dependência da razão I(D)/I(G) com o comprimento de onda λ_L do laser[21][49].

$$L_a(\text{nm}) = (2,4 \cdot 10^{-10}) \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (6)$$

Este parâmetro se mostra importante para conhecimento das extensões superficiais do material para utilização futura.

3.2.4.7 Densidade de defeitos (n_D)

Com a razão $I(D)/I(G)$ também pode ser calculada a ocorrência de defeitos no floco de MLG de acordo com a Equação 7 [54].

$$n_D (cm^{-2}) = \frac{(1,8 \cdot 10^{22})}{\lambda_l^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (7)$$

Esta informação torna-se importante para estimar a quantidade de modificações ocorridas na superfície dos MLG's. Este dado pode ser de suma importância para pesquisas que necessitam de sítios ativos no MLG ou também aumento da rugosidade para melhor aderência do material em outras superfícies, por exemplo.

3.2.4.8 Distância média entre defeitos (L_D)

Uma vez que temos conhecimento da ocorrência de defeitos na amostra, é possível estimar a distância média entre eles, segundo a Equação 8 [54].

$$L_D^2 (nm^2) = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (8)$$

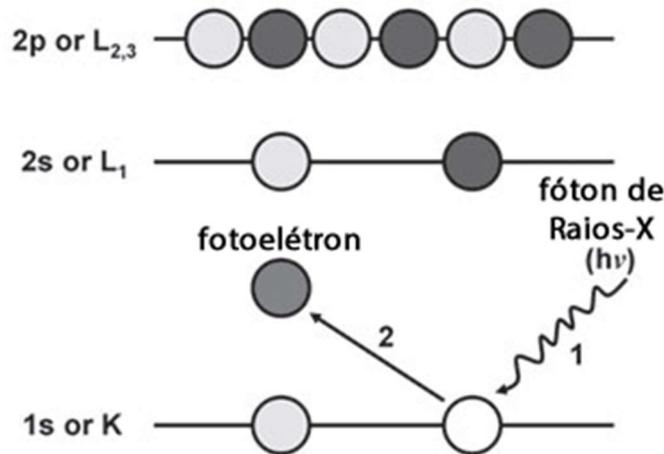
Com estes cálculos é possível realizar diversas análises para caracterizar a amostra como estimar quais moléculas poderiam ser ancoradas neste espaço[21]. O espectrômetro Raman utilizado emprega um laser de 532nm e está alocado na Universidade Estadual de Londrina.

3.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X consiste em incidir um feixe de raios-X monocromático com uma energia conhecida na amostra a ser estudada. Ao colidir com a amostra este feixe promove a ejeção de fotoelétrons (ilustrado na Figura 22) e é possível realizar a detecção da quantidade de fotoelétrons ejetados em função da sua energia cinética. Conhecendo a energia com que os fotoelétrons são emitidos e detectados, bem como sua intensidade, é possível confeccionar um gráfico semelhante à Figura 23, que exhibe o espectro XPS característico para amostras de grafeno e óxido de grafeno[55].

Com a utilização desta técnica é possível realizar a análise e conhecer os estados de ligações em que os elementos se encontram na amostra, investigando assim as modificações ocorridas na estrutura química após os tratamentos a plasma. Outra funcionalidade muito importante desta técnica é determinar a proporção de cada elemento presente na amostra possibilitando assim estimar a composição química do material[55].

Figura 22 - Excitação de fotoelétrons por raios-X.

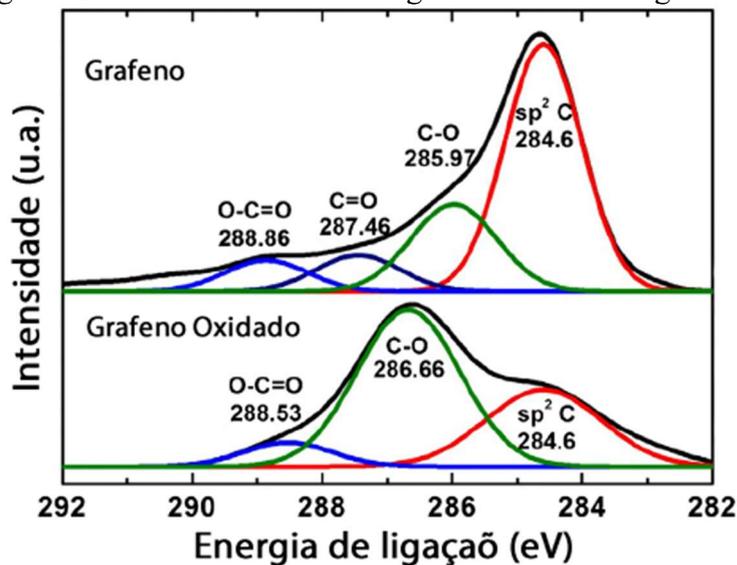


Fonte: ZHANG *et al.*, 2011[41]. Adaptada pelo Autor, 2017.

Em um estudo realizado por Johra *et al.*[56], foram comparados os espectros XPS de amostras de grafeno e óxido de grafeno (GO) (Figura 23). Neste referido trabalho fica evidente o aumento de ocorrência de ligações do tipo C-O e diminuição de carbono com hibridização sp² [56].

O equipamento utilizado neste trabalho foi o espectrômetro modelo VSW 200 utilizando uma fonte de raios-X de Al, com energia de 1486,6eV. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Superfícies do DFA/IFGW/Unicamp.

Figura 23 - XPS característico de grafeno e óxido de grafeno.



Fonte: JOHRA *et al.*, 2014[56]. Adaptada pelo Autor, 2017.

A quantificação de elementos químicos por XPS pode ser calculada, segundo Wagner *et al.* [57] Utilizando a equação a baixo:

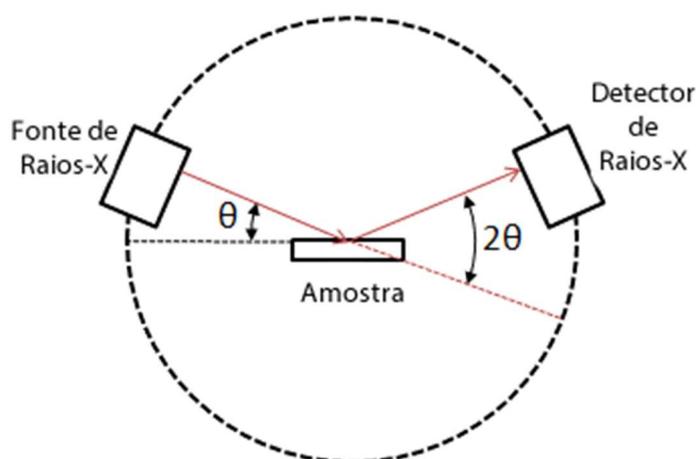
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} = \frac{I_1 S_2}{I_2 S_1} \quad (9)$$

Com a Equação 9, onde n é a quantidade de ligação da espécie estudada, I a intensidade do pico característico do elemento e S o fator de sensibilidade do elemento em questão, é possível calcular a proporção de elementos que compõe a amostra. Assim é obtida a razão entre dois elementos que estão presentes na amostra. Assim é possível obter a concentração percentual dos elementos na amostra [57].

3.2.6 Difração de raios-X (DRX ou XRD)

A difração por raios-X é um método de análise muito utilizado para estudar a cristalinidade e os parâmetros de rede de um material. Esta análise consiste basicamente da incidência de um feixe de raios-X poli ou monocromático, sendo que este comprimento de onda deve ser da mesma ordem de grandeza (ou menor) que a distância entre os planos cristalinos. O canhão emissor de raios-X é fixo, e para realizar a varredura, a amostra gira um ângulo θ (chamado de ângulo de Bragg) em relação ao plano da superfície da amostra, enquanto o detector de raios-X se move sobre uma circunferência centrada no material a ser estudado percorrendo um ângulo de 2θ (chamado de ângulo de difração). É importante lembrar que os ângulos de avanço tanto de rotação da amostra e deslocamento do detector tem o mesmo sentido para que a medição ocorra com ângulo do raio refratado igual ao ângulo do raio incidente em relação ao plano da amostra. Na Figura 24 pode ser encontrado um diagrama ilustrando o direcionamento dos feixes de raios-X e os ângulos previamente descritos tanto de incidência como o ângulo de coleta pelo detector[58, 59, 60].

Figura 24 - Diagrama simplificado para análise de difração por raios-X.

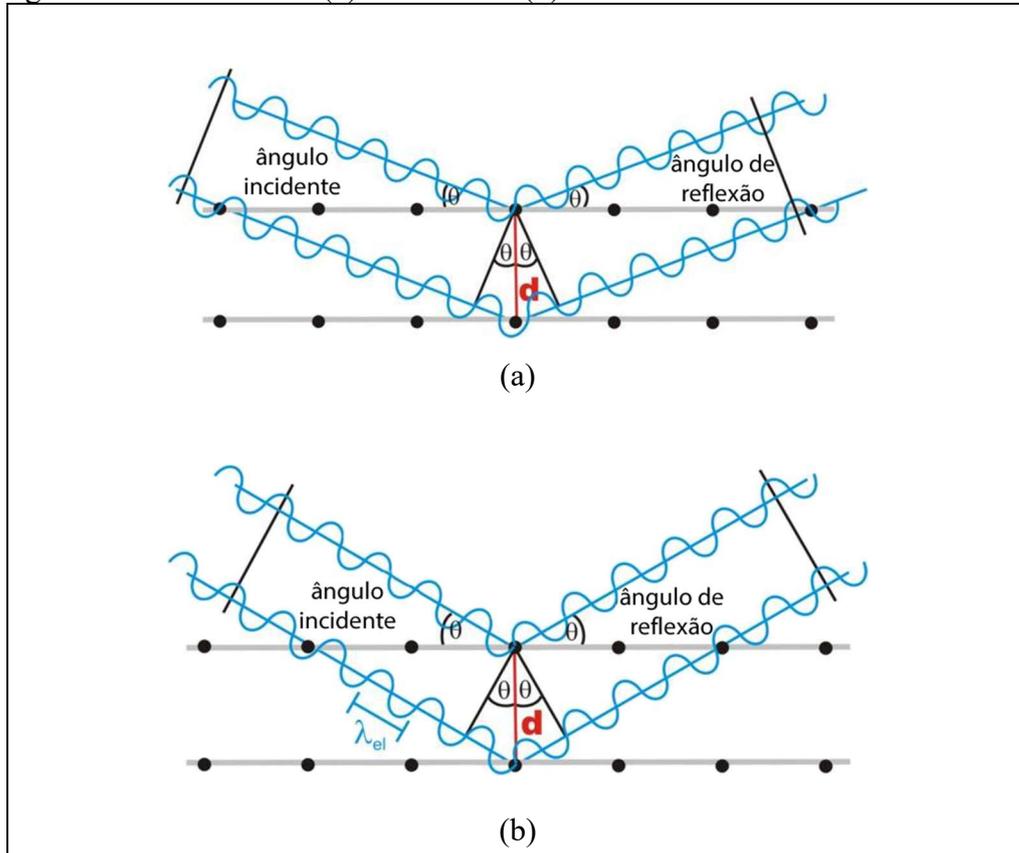


Fonte: Shanuarbro, 2016 [61]. Adaptada pelo Autor, 2017.

Durante a varredura, após os raios-X colidirem com os átomos da amostra (na Figura 25 representados pelos pontos pretos), ocorre uma dispersão. De mesmo modo que em outros

fenômenos ondulatórios, os raios refletidos sofrem uma interferência destrutiva (Figura 25 a) ou construtiva (Figura 25 b) ao serem captados pelo detector. Caso a interferência seja destrutiva não será detectada uma contagem de raios-X para este ângulo ou esta será muito baixa dependendo da quantidade de raios desviado para o ângulo de difração. Já na ocorrência de uma interferência construtiva será obtido uma contagem de raios-X relevante para identificação dos parâmetros de rede. Se compararmos os dois caminhos ilustrados na Figura 25b, percebemos que o caminho inferior possui uma distância de exatamente 2λ maior, esta distância permite que as ondas permaneçam em fase ao chegar no detector, formando assim o pico de detecção. Como a técnica consiste na varredura do feixe de raios-X em um intervalo angular, o resultado é chamado de difratograma.

Figura 25 - Interferência (a) destrutiva e (b) construtiva dos raios-X de um XRD.



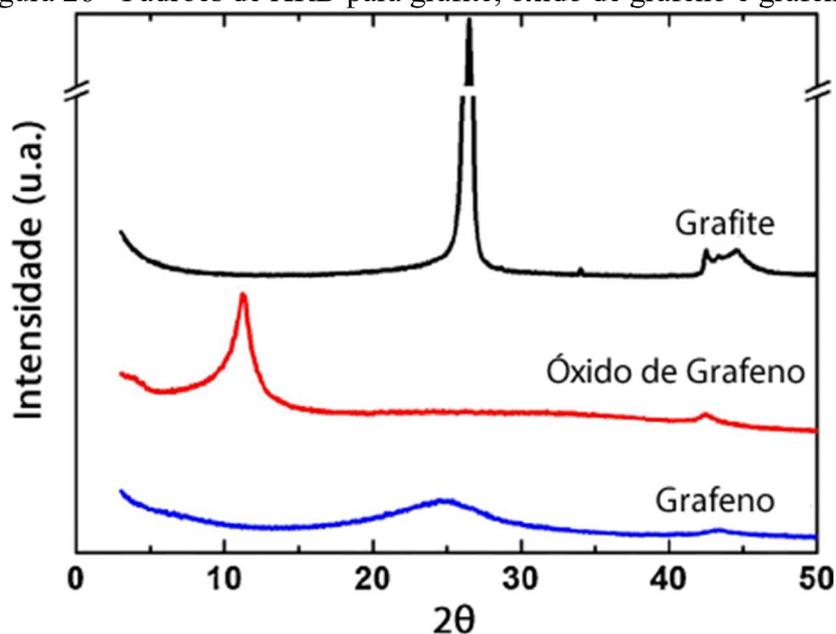
Fonte: KRUMEICH, 2015[62]. Adaptada pelo Autor, 2017.

A variável d é a distância entre os planos, que pode ser calculada através da Lei de Bragg na Equação 10:

$$n\lambda = d_{hkl}\sin\theta + d_{hk}\sin\theta = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (10)$$

A intensidade do feixe difratado é devida a alguns fatores, tais como, alto ordenamento atômico (cristalinidade), fator de forma (direção cristalina) e tamanho dos cristalitos na amostra [56, 58].

Figura 26 - Padrões de XRD para grafite, óxido de grafeno e grafeno.



Fonte: Fonte: JOHRA et al., 2014 [56].

Como mostrado por Johra *et al* [56], na Figura 26, há um forte pico com ângulo 2θ próximo a 26° para grafite, que aparece para o grafeno próximo a 25° . No óxido de grafeno ocorre um pico com ângulo 2θ próximo a 12° . No trabalho aqui proposto iremos utilizar os resultados das análises apresentadas por Johra et al [56] para estimar as modificações induzidas pelos tratamentos a plasma efetuados de modo a determinar a existência de óxido de grafeno e grafite.

As medidas de Difração de Raios-X (XRD) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LARX (Laboratório Multiusuário da Pró Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação) da UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$, na geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 5 a 100° com passo angular de $0,0263^\circ$. O tempo de contagem por ponto foi de 18,9 s.

3.2.7 Medidas elétricas

As propriedades elétricas são de enorme importância para se prever a aplicação de um determinado material ou mesmo para investigar os efeitos de um determinado tratamento[63].

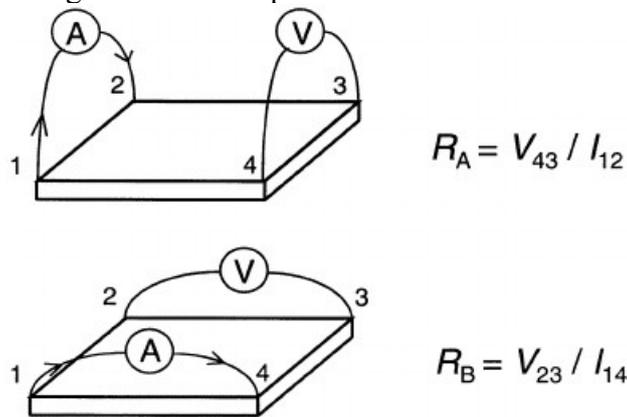
Os métodos de caracterização elétrica são baseados na 1ª Lei de Ohm (Equação 11)[63]:

$$R = \frac{V}{I} \quad (11)$$

Através desta equação observa-se que há uma relação de proporcionalidade entre a tensão aplicada entre terminais e a corrente medida entre eles. [63].

Um modo muito utilizado para o cálculo da resistividade elétrica dos materiais é o chamado método de Van der Pauw [64]. Esta medida deve ser realizada com quatro terminais de medida, sendo dois utilizados como fonte de corrente elétrica conhecida (não é permitido utilizar o vértice oposto, apenas o vértice imediatamente ao lado do primeiro escolhido) e os outros dois terminais de prova são utilizados para medir a tensão que será induzida na lateral oposta do quadrado. Os terminais devem estar dispostos no vértice de um quadrado, de acordo com a Figura 27. Com este método, comumente chamado de método de quatro pontas é possível calcular a resistência de folha do material[65].

Figura 27 - Região de medida para método de Van der Pauw



Fonte: Rietveld *et al*, 2003 [65].

Após obter as resistências R_A e R_B , é necessário utilizar a Equação 12 para encontrar a resistência de folha R_S . Se as resistências R_A e R_B forem iguais é possível utilizá-la diretamente na Equação 13:

$$e^{-\pi \frac{R_A}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_B}{R_S}} = 1 \quad (12)$$

$$R_S = \frac{\pi \cdot R}{\ln 2} \quad (13)$$

Ao realizar os cálculos para obter a resistência de folha R_S , a unidade dos valores obtidos é ohm por quadrado (Ω/\square). O valor obtido nesta medida de resistência de folha independe das dimensões do quadrado utilizado para realizar a medida, desde que sua geometria esteja correta e que o material seja anisotrópico, ou seja, os mesmos valores de resistividade deverão ser obtidos independentemente das direções escolhidas na medida. Após obter estes dados, por fim é calculada a resistividade do material com a Equação 14 [66]:

$$\rho = R_S \cdot t \quad (14)$$

onde ρ é a resistividade do material, R_S é a resistência de folha e t é a espessura da amostra. Com a resistividade calculada é possível comparar a capacidade de se opor a passagem de

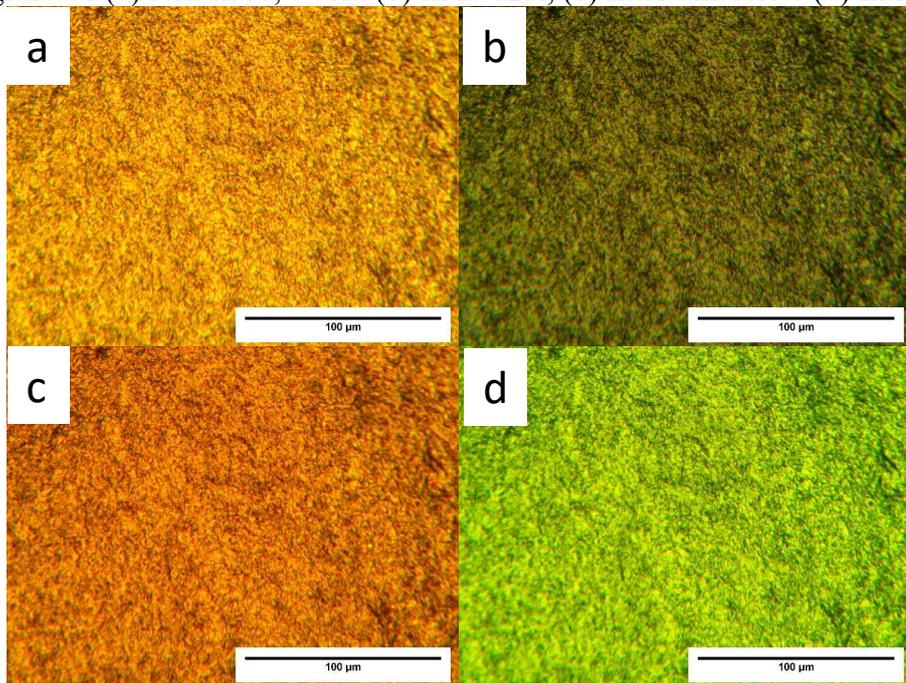
corrente independente da geometria ou tamanho da amostra, comparando características intrínsecas do material. As medidas elétricas foram realizadas com um eletrômetro Keithley, modelo 2635A. O equipamento encontra-se alocado no LFFPP, UFTM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Como comentado nos métodos de análises, é possível utilizar filtros para que a micrografia seja feita de forma a obter a melhor definição dos detalhes que se deseja observar na amostra. Para tanto foram feitas algumas micrografias da mesma região com filtros disponíveis no microscópio metalográfico utilizado, que são azul, amarelo e verde (Figura 28).

Figura 28 - Imagens obtidas de uma pastilha de MLG tratada com dióxido de carbono e micrografadas (a) sem filtro, e com (b) filtro azul, (c) filtro amarelo e (d) filtro verde.

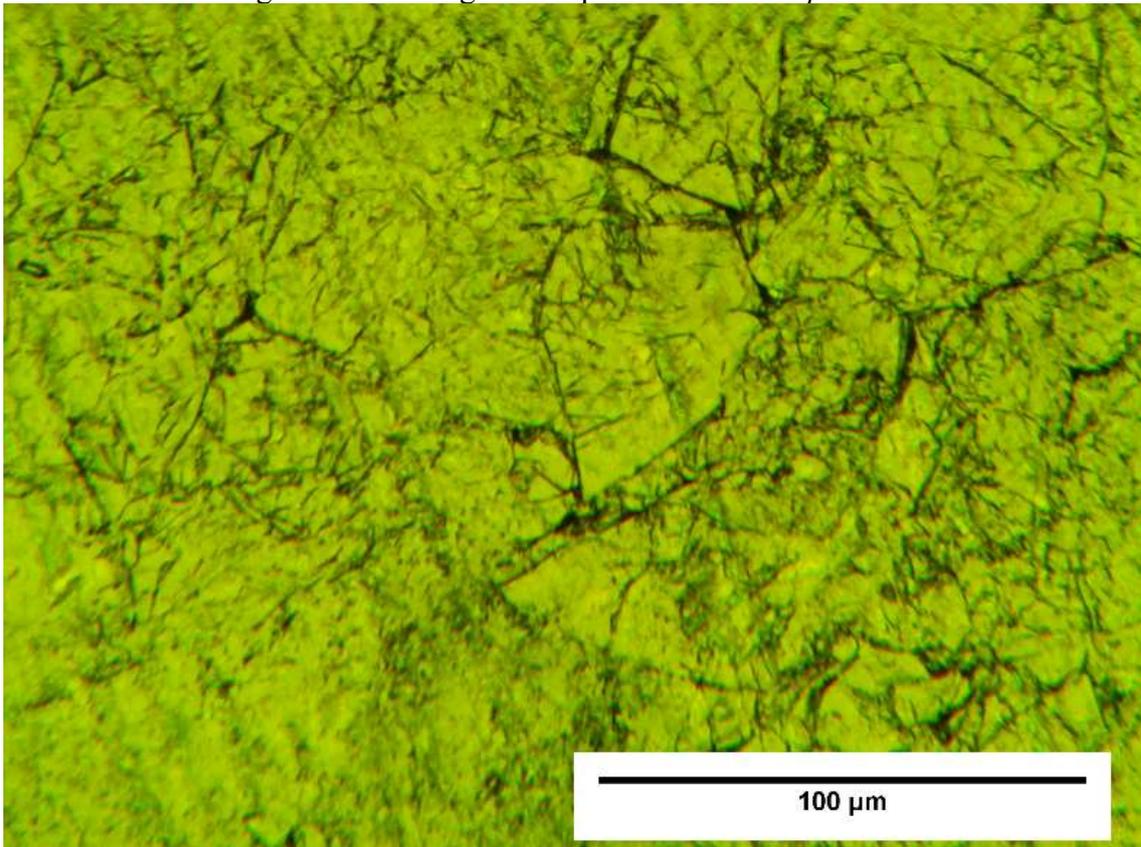


Fonte: Do Autor, 2016.

Dentre as possibilidades de filtro foram realizados testes e ao obter imagens sem a utilização de filtro ou com filtro amarelo alguns detalhes não puderam ser bem observados pelo baixo contraste. Utilizando o filtro azul foi notado um escurecimento das imagens, comprometendo a análise. Com filtro verde foi possível obter imagens com melhor percepção das diferenças nas amostras. Este filtro foi escolhido pois ao realizar imageamento em diversos pontos, se mostrou eficiente em diversos casos analisados.

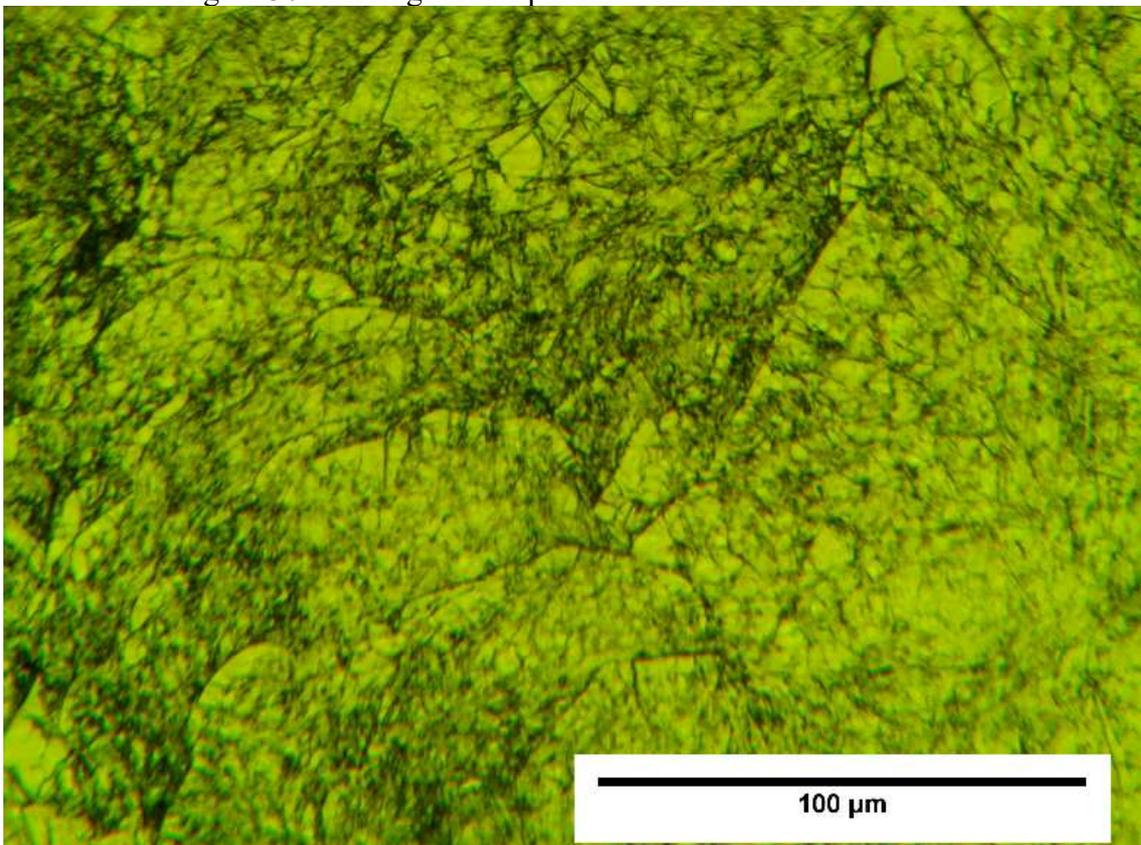
Assim foram feitas as imagens para a amostra *MLG-pristine* (Figura 29) e cada tratamento proposto (Figura 30 à Figura 33) neste trabalho utilizando objetiva de 50X, filtro verde, sem polarizador e o *software* para correção das alturas focais.

Figura 29 - Micrografia de pastilha de MLG-*pristine*.



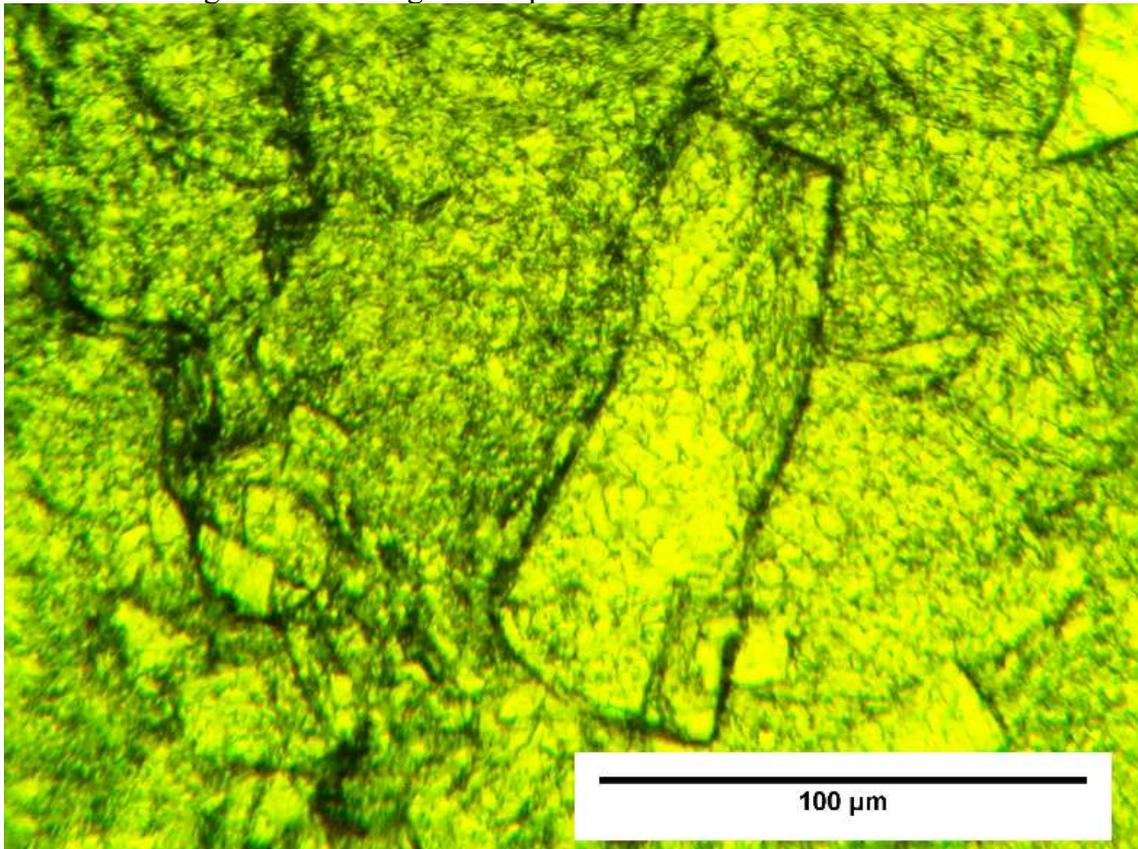
Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 30 - Micrografia de pastilha com tratamento MLG-Ar.



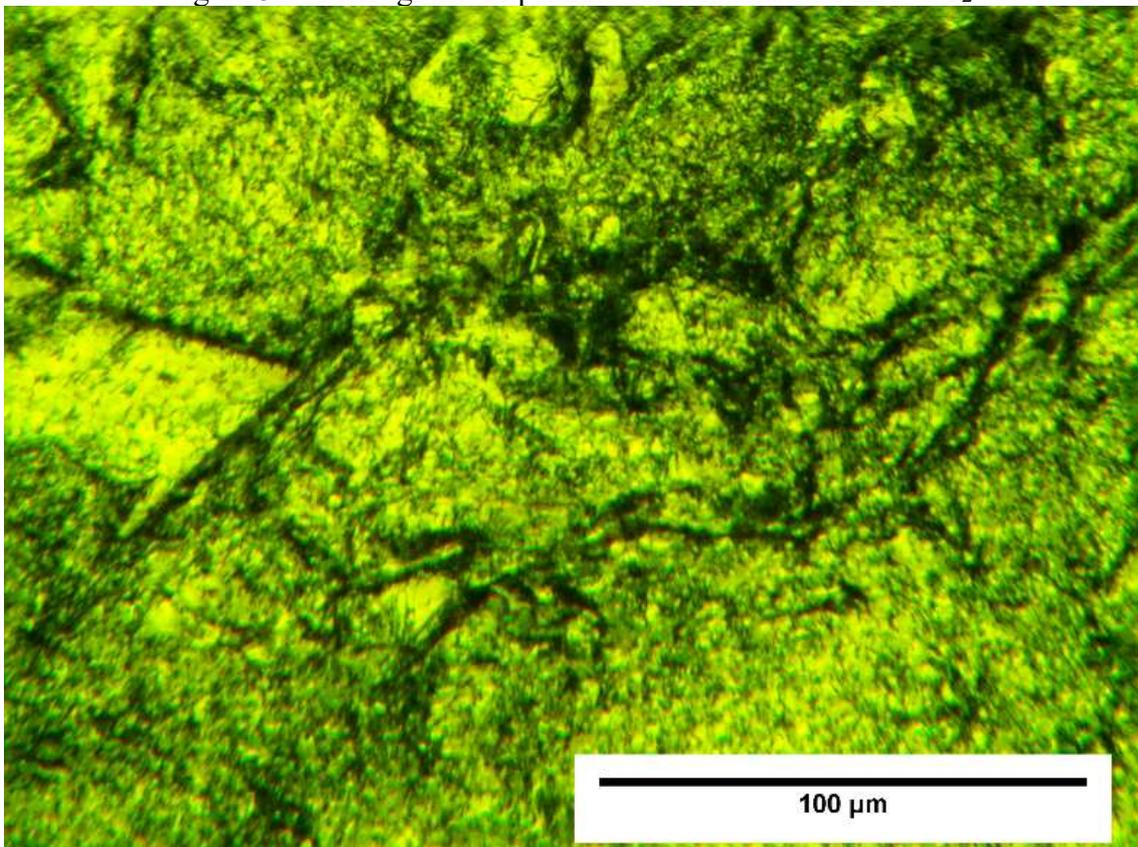
Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 31 - Micrografia de pastilha com tratamento MLG-N₂.

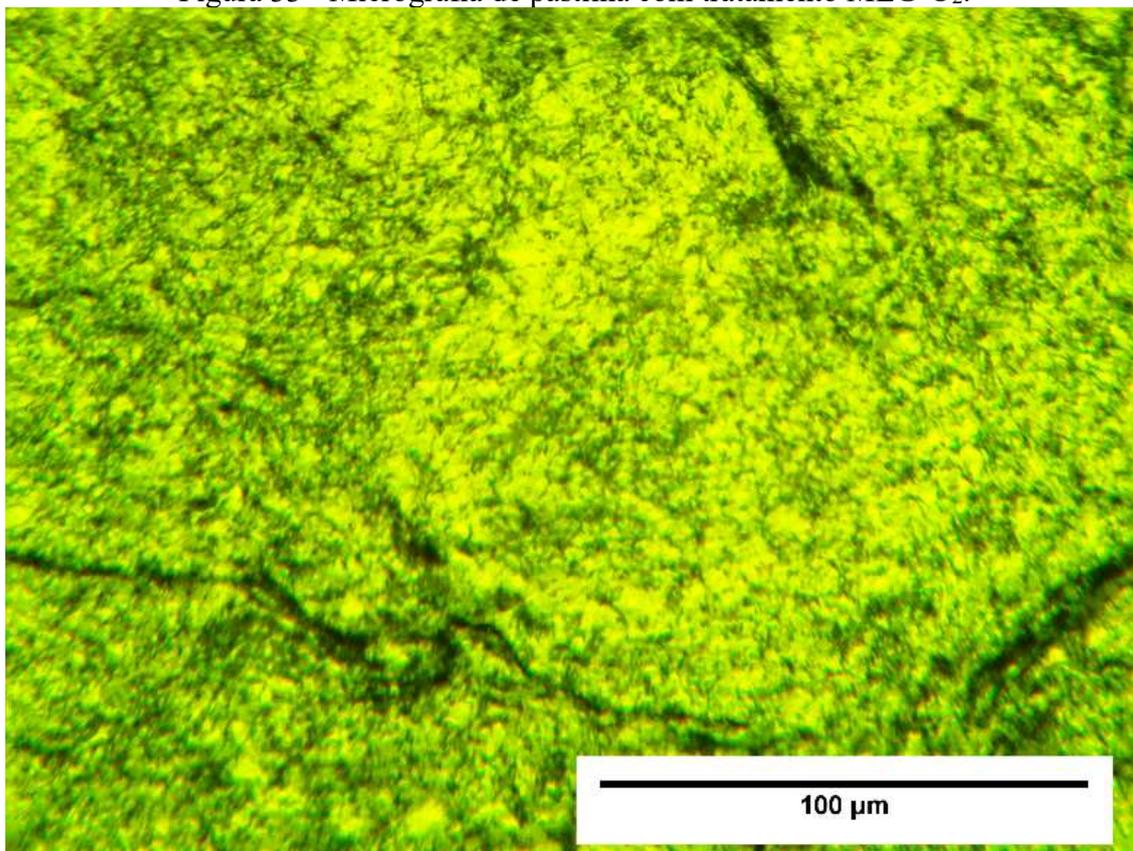


Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 32 - Micrografia de pastilha com tratamento MLG-CO₂.



Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 33 - Micrografia de pastilha com tratamento MLG-O₂.

Fonte: Do Autor, 2016.

Antes do tratamento, as pastilhas de MLG apresentam uma superfície visualmente lisa, porém após os tratamentos houveram modificações em sua superfície que podem ser percebidas a olho nu, mesmo sem auxílio de equipamentos, mostrando-se como uma esfoliação superficial, mas é difícil diferenciar o efeito de cada tratamento, pois produzem efeitos muito semelhantes se observados a olho nu.

As espessuras do MLG são esperadas, de acordo com trabalhos desenvolvidos anteriormente, próximas a 14nm e áreas médias de 5 a 10 μm^2 [67], devido ao fato de utilizar método semelhante, diferenciando pelo tempo de banho ultrassom e no artigo citado foi utilizada a solução de MLG enquanto neste trabalho a solução foi secada e prensada.

Os tratamentos a que as amostras foram submetidas provocam modificações da ordem de dezenas de nanômetros até alguns micrômetros nos MLG's, assim os tamanhos esperados dos cristais ainda seriam de alguns micrômetros, fato que dificulta a observação das modificações ocorridas usando esta técnica.

Logo esta análise se demonstra importante para uma triagem das pastilhas, analisando a ocorrência superficial do tratamento, tendo em vista que os tratamentos se mostraram

visualmente interessantes foi dada sequência com outras técnicas analíticas que permitem investigar as modificações.

Nesta análise é importante observar que na micrografia da pastilha *pristine* (Figura 29) os contornos de flocos são linhas muito delgadas, devido à grande compactação do material durante a prensagem e também devido à existência de poucos espaços vazios. Porém, ao realizar os tratamentos pode ser observado o aumento na largura dos contornos de flocos, nos remetendo à um aumento do espaço livre entre os flocos. Este possivelmente é um dos fatores que nos causa indícios de uma superfície esfoliada, com uma maior rugosidade comparada à amostra *pristine*.

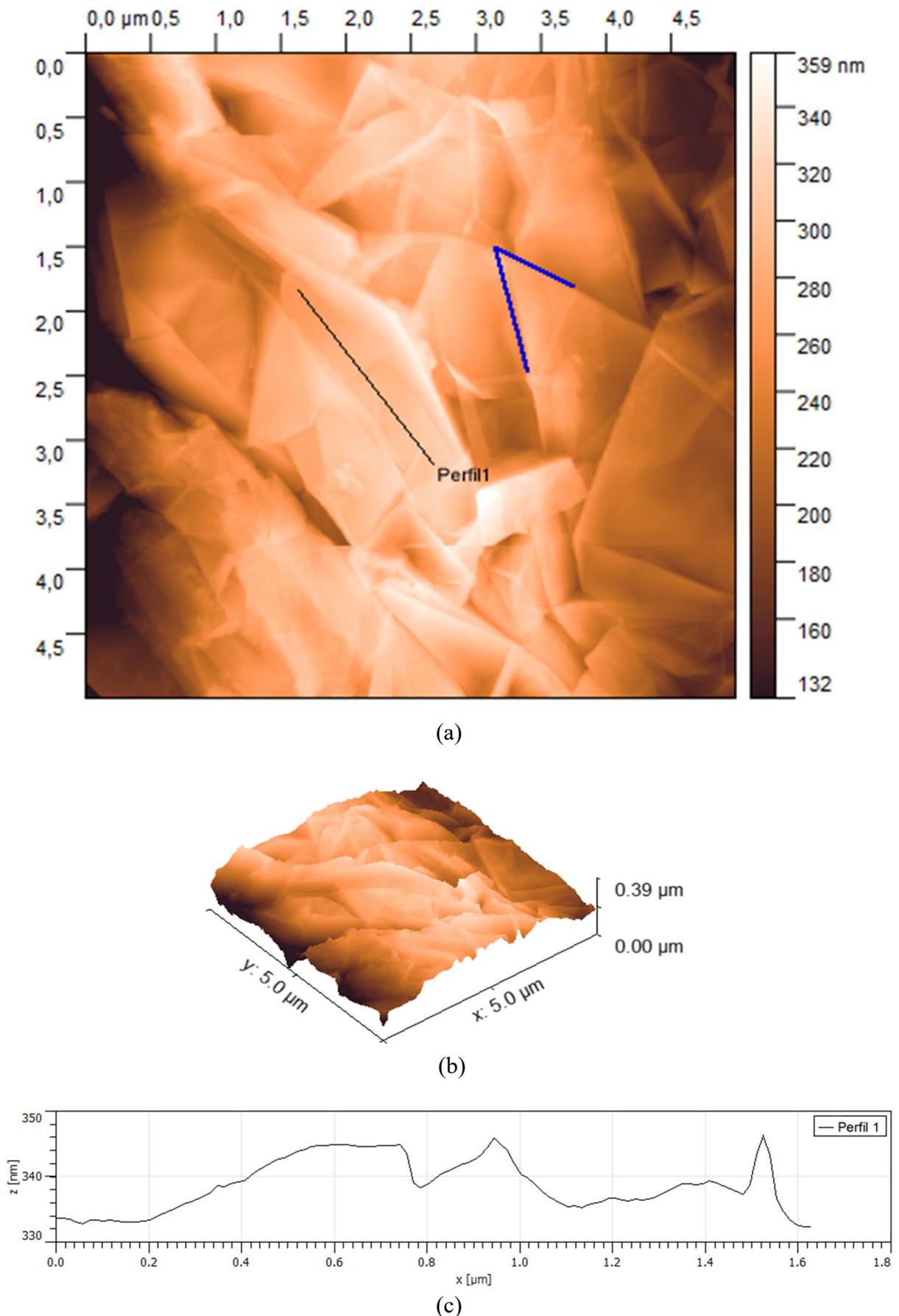
4.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Foram obtidas imagens por AFM para todas amostras estudadas utilizando o modo dinâmico, uma vez que com o modo contato ocasionalmente ocorriam avarias na imagem obtida (artefatos do processo de medida). O tipo de artefato de alta ocorrência no modo contato causou problemas em algumas medidas devido a grandes diferenças de alturas encontradas na amostra, fazendo com que o equipamento perdesse a referência de altura e a imagem era criada com erros que não representavam a realidade da amostra. As imagens foram obtidas diretamente da pastilha de MLG para investigar as modificações na superfície exposta ao plasma sem utilizar técnicas que pudessem mascarar os resultados do tratamento, como a dispersão para *dip-coating*, que causaria a mistura de flocos tratados e não tratados presentes no interior da pastilha.

Como foi salientado na revisão bibliográfica, a clivagem do floco ocorre sobre uma linha que o divide e então é formado a borda do novo floco, em geral esta linha é onde se encontra menor número de ligações químicas, necessitando de menor força para sua clivagem.

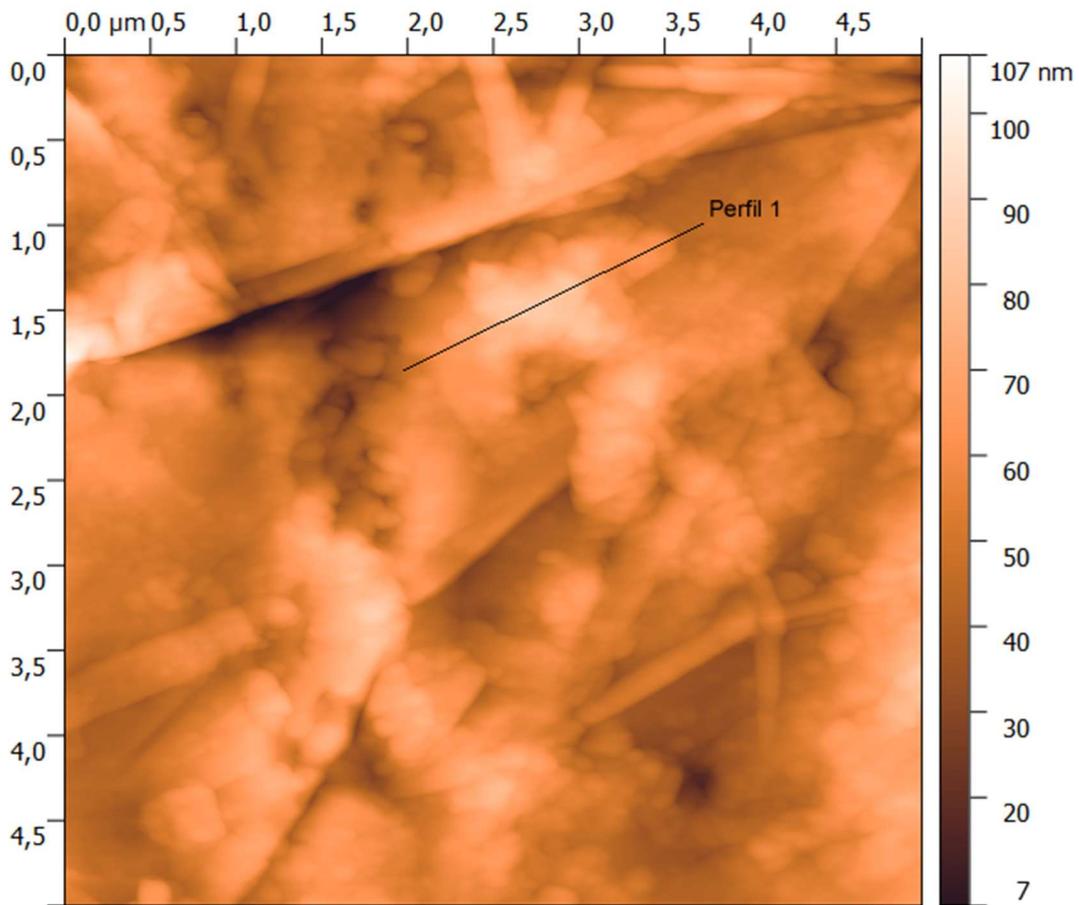
As clivagens dos flocos durante a dispersão em ultrassom podem ser bem observadas nos AFMs das pastilhas *pristine* (Figura 34). Estas clivagens podem ser observadas na Figura 34, definida pelas linhas azuis que formam um ângulo de 60°. Estas ocorreram devido a processos de obtenção do MLG, podendo ser justificado pelo artigo produzido anteriormente neste laboratório onde foram obtidas as áreas médias dos cristais [67]. Já com os tratamentos MLG-Ar (Figura 35) e de MLG-N₂ (Figura 36) as clivagens ainda podem ser observadas, mas há acúmulos de material, podendo serem atribuídos à recombinação/redeposição do material removido pelo tratamento com plasma, gerando as mudanças nas morfologias aqui apresentadas.

Figura 34 – Imagem (a) AFM de MLG-*pristine*, (b) em 3D e (c) perfil de altura.

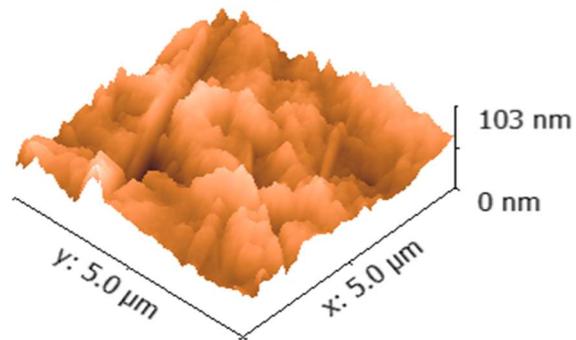


Fonte: Do Autor, 2016.

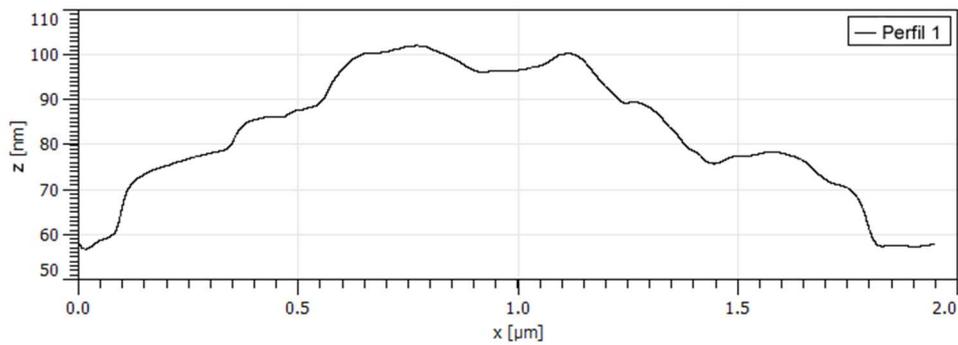
Figura 35 – Imagem (a) AFM de MLG com tratamento MLG-Ar, (b) em 3D e (c) perfil de altura.



(a)



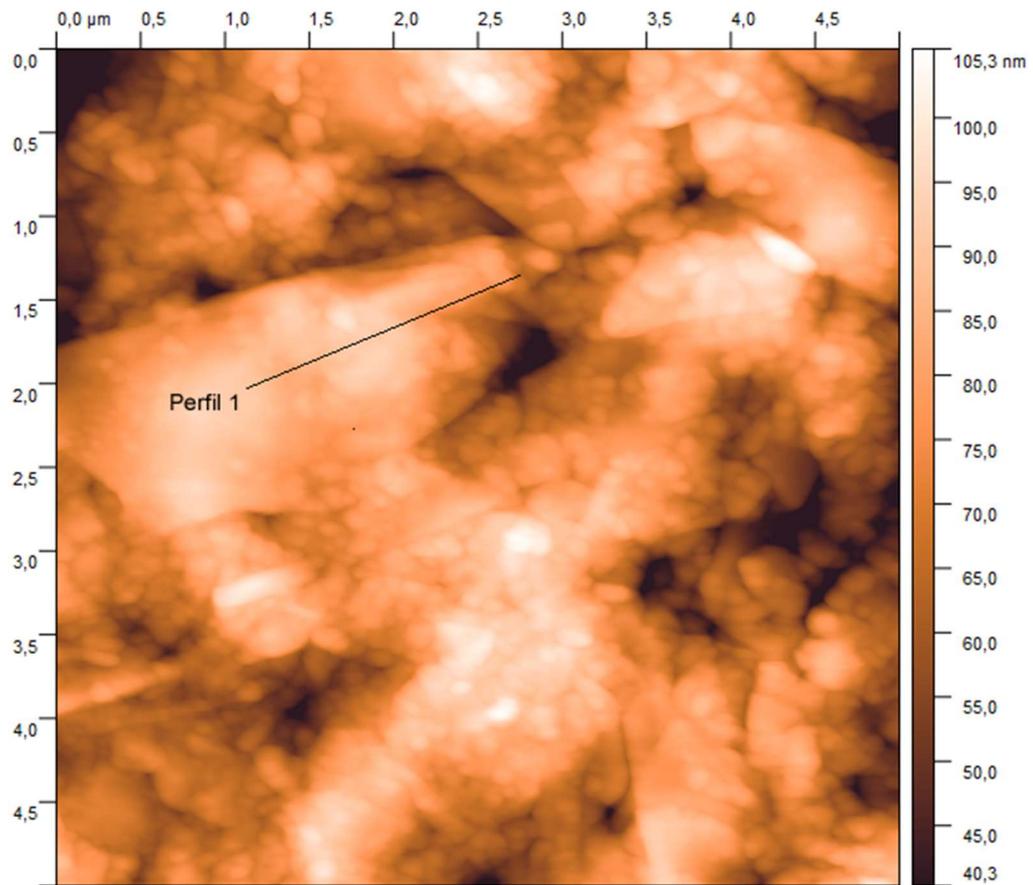
(b)



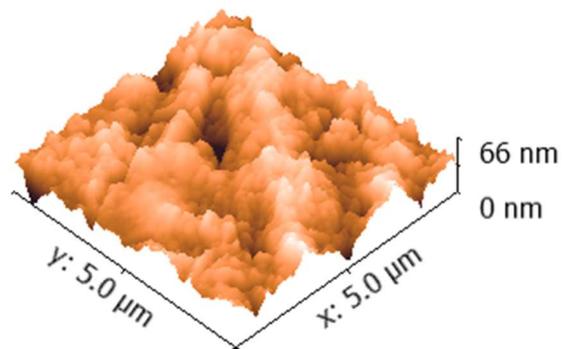
(c)

Fonte: Do Autor, 2016.

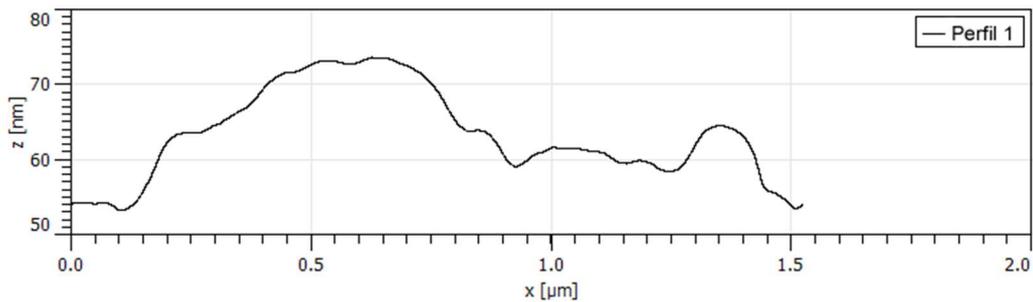
Figura 36 – Imagem (a) AFM de MLG com tratamento MLG-N₂, (b) em 3D e (c) perfil de altura.



(a)



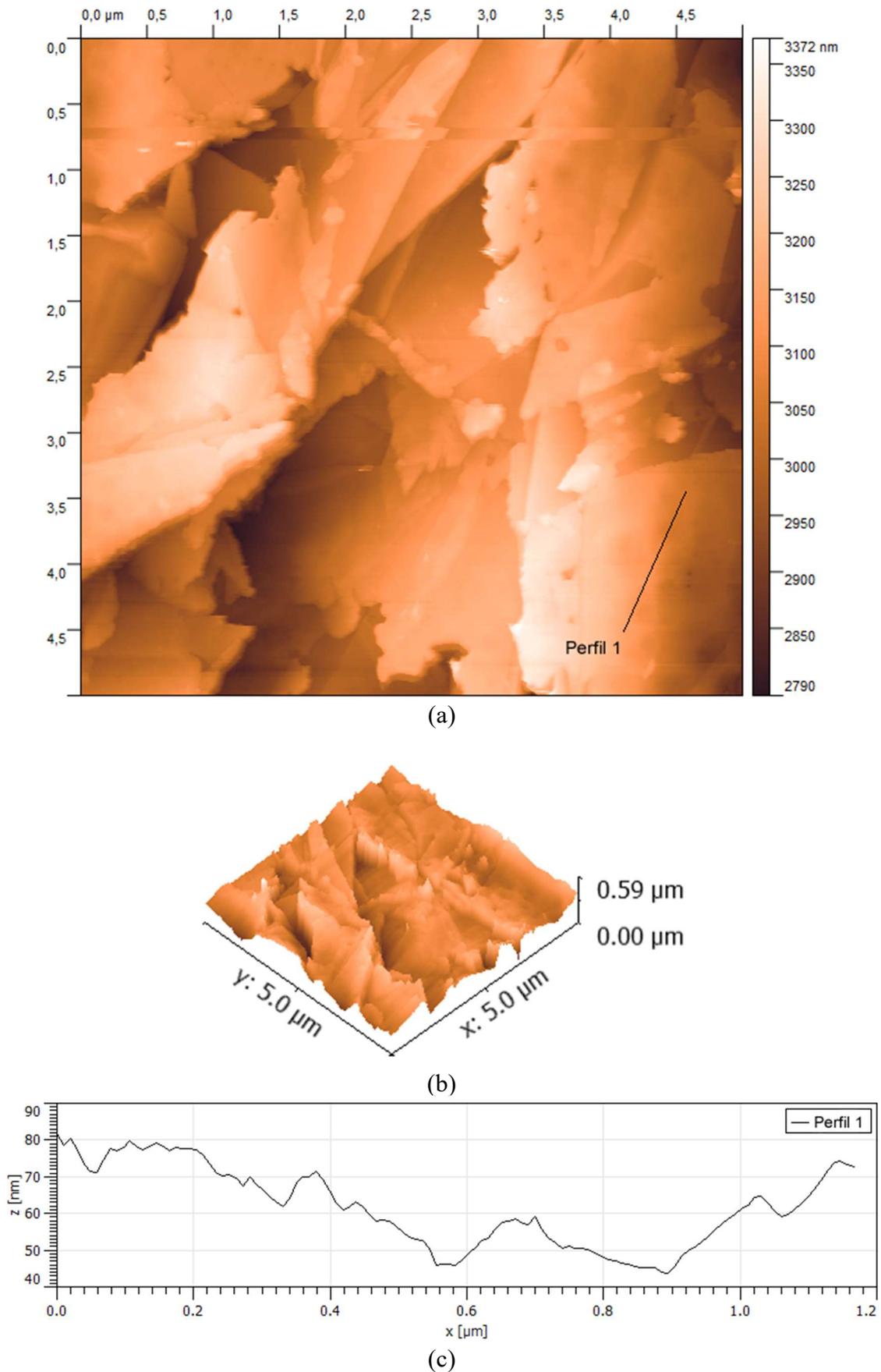
(b)



(c)

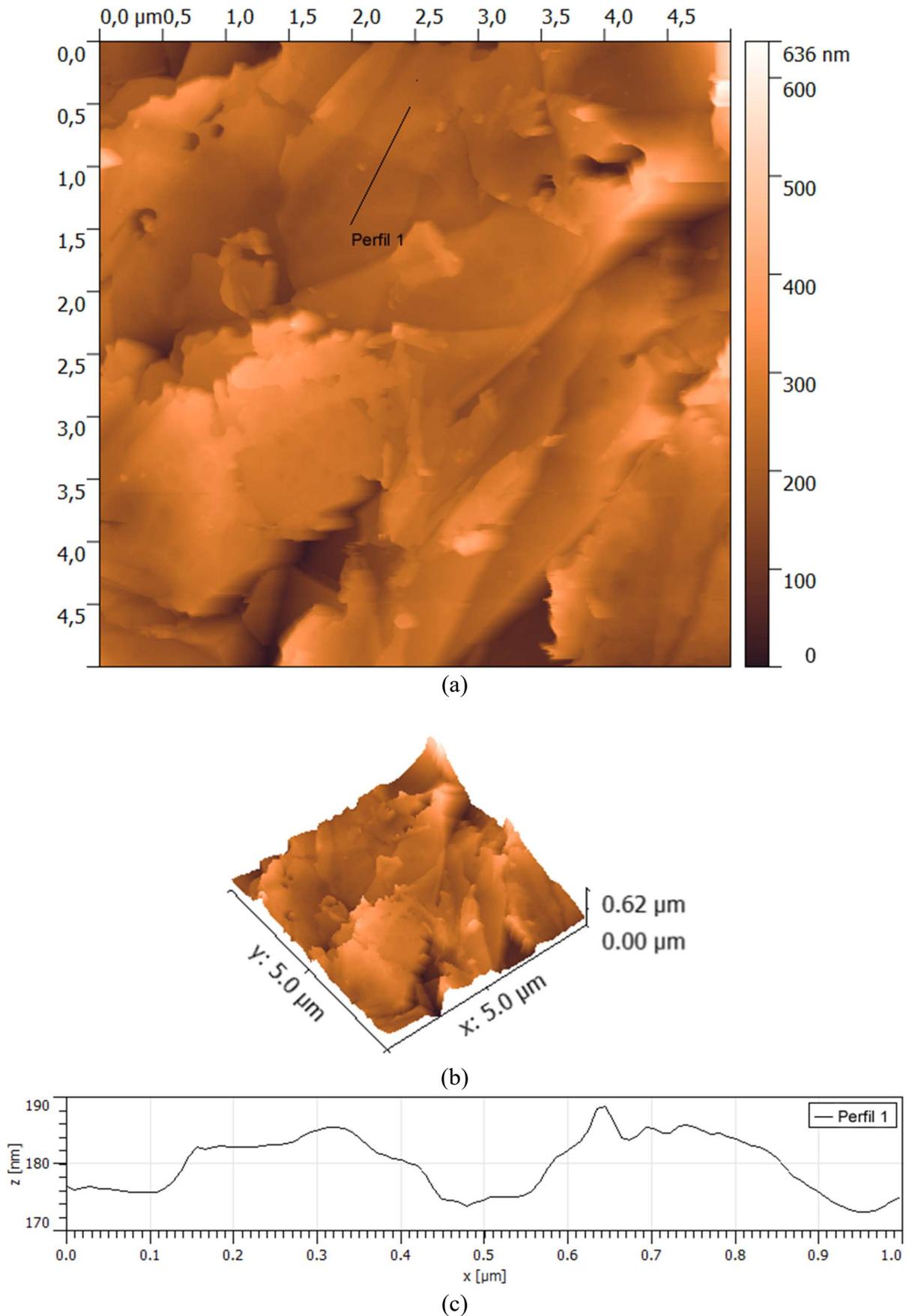
Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 37 – Imagem (a) AFM de MLG com tratamento MLG-CO₂, (b) em 3D e (c) perfil de altura.



Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 38 – Imagem (a) AFM de MGL com tratamento MLG-O₂, (b) em 3D e (c) perfil de altura.



Fonte: Do Autor, 2016.

Para os tratamentos MLG-CO₂ (Figura 37) e de MLG-O₂ (Figura 38) já é notada uma corrosão nas bordas, perdendo as características retas das clivagens e passa a apresentar formas arredondadas. Aqui os ângulos formados pelas clivagens também podem não mais ser múltiplos de 30° como salientado anteriormente.

Ao realizar o tratamento da imagem AFM com o *software* Gwyddion obteve-se a rugosidade, bem como calcular o aumento da área da superfície dos flocos. Na Tabela 3 estão dispostos estes dados permitindo suas comparações. Para estas medidas foi adotado por padrão escolher flocos que estavam apoiados em uma superfície plana visando evitar dados não relacionados diretamente ao tratamento. Além disso a imagem é nivelada pelo floco para não deixar a região medida em um plano transversal que faria com que seus valores não correspondessem ao real. Esta escolha de regiões para medição dificulta a obtenção das medidas devido ao fato de serem poucas regiões que atendem as especificações e caso fossem utilizadas outras regiões comprometeriam as comparações.

Tabela 3 - Dados de rugosidade e variação de área por AFM.

Amostra	Rugosidade (nm)	Variação de área em percentual (%)
<i>Pristine</i>	1,34	0,12
MLG-Ar	11,24	0,61
MLG-N ₂	3,17	0,16
MLG-CO ₂	11,44	5,74
MLG-O ₂	10,15	1,56

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Para os dados presentes na Tabela 3 é possível comparar alguns efeitos dos tratamentos bem como na amostra *pristine*. Para amostra *pristine*, como esperado, ocorre a menor rugosidade e a menor variação de área. Idealmente a variação deveria ser nula, devido ao fato dos cristais de grafeno serem bidimensionais. Todavia, esta variação pode ser atribuída à pequenas oxidações causadas pelo processo de tratamento do grafite até a obtenção do MLG.

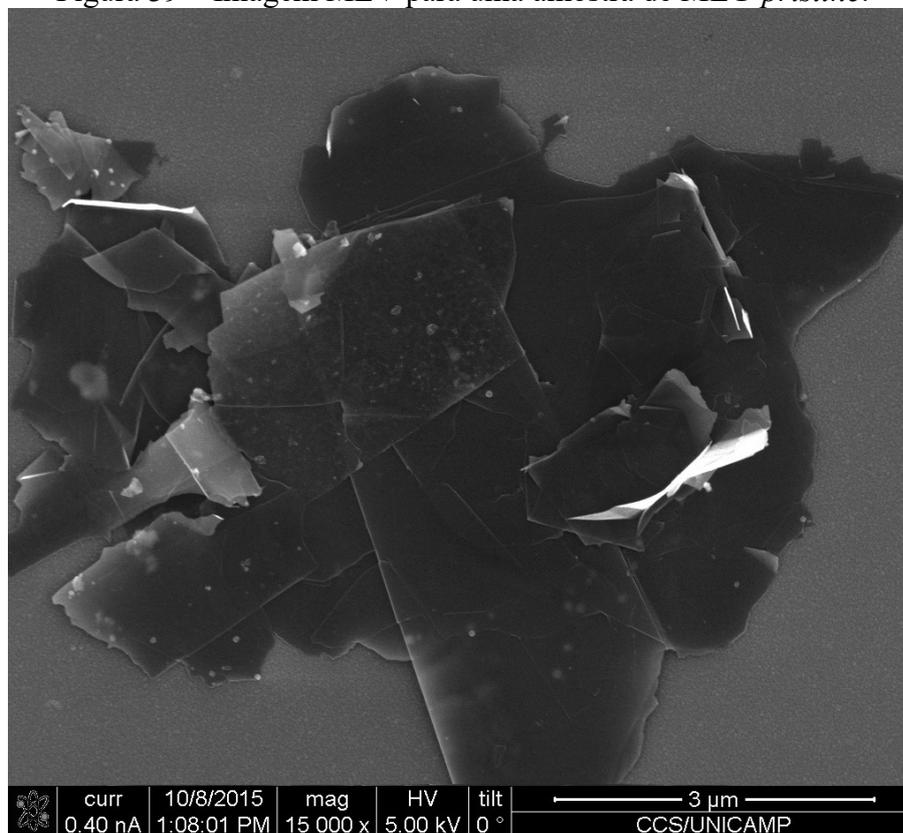
Aqui, ainda temos que as maiores rugosidades foram encontradas para as amostras MLG-Ar, MLG-CO₂ e MLG-O₂. Embora seja possível observar grandes rugosidades na imagem MLG-N₂ (Figura 36), para manter o padrão de medida, foi necessário utilizar regiões em que apenas um floco de MLG permitisse a análise. Já nas regiões mais rugosas não é possível delimitar os contornos de grãos para realizar a medida um único floco.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para todas as amostras estudadas e estão dispostas da Figura 39 à Figura 43. O método de imageamento utilizado foi de elétrons secundários. O MEV, por ser um equipamento que realiza imageamento

de alta qualidade, possibilita observar estruturas e detalhes nas bordas de MLG, não tão evidentes com o uso de AFM.

Figura 39 – Imagem MEV para uma amostra de MLG-*pristine*.



Fonte: Do Autor, 2016.

Na Figura 39 é possível observar uma tendência de bordas de flocos com linhas retas e ângulos que se aproximam dos discutidos na revisão bibliográfica (30° , 60° , 90° , 120° e 150°). É possível ainda perceber a sobreposição dos flocos que formam um MLG. A baixa rugosidade nos flocos indica uma baixa ocorrência de modificações morfológicas nas folhas de grafeno que compõem o floco de MLG. Este conjunto de características nos indica que esta é uma amostra de grafeno sem tratamento (amostra *pristine*). Esta imagem pode ser comparada com a Figura 14 que demonstra grande similaridade com o material comercializado pela empresa Nanografi.

É possível observar que nas amostras MLG-Ar (Figura 40) e MLG-N₂ (Figura 41) houve algumas saliências no plano basal dos flocos com alturas aparentemente baixas, uma vez que pelo MEV não é possível realizar medidas de altura. Estes pequenos acúmulos provavelmente são originários da redeposição de material removido das bordas ao realizar a corrosão e recombinados com os íons presentes no plasma, onde o plasma remove alguns átomos, porém estes, não obstante, voltam para a superfície da folha formando estruturas possivelmente de carbono amorfo com impurezas induzidas pelo gás de tratamento.

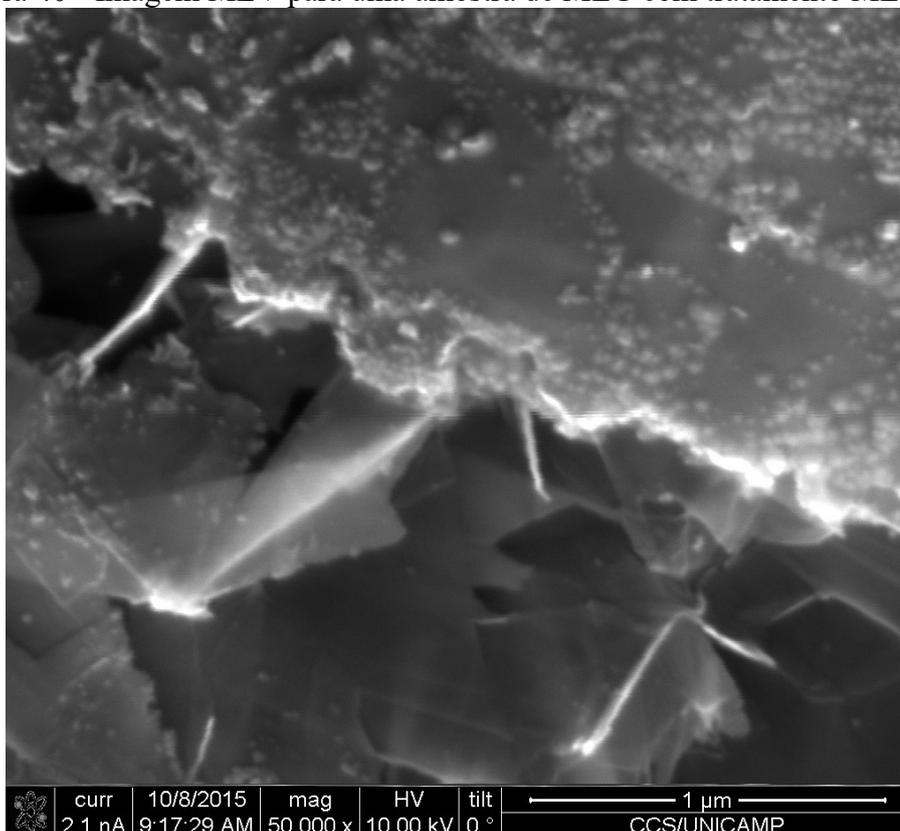
De mesma forma, para os tratamentos MLG-CO₂ (Figura 42) e MLG-O₂ (Figura 43), também podem ser observadas ocorrências de alterações, ocorrendo principalmente na borda, sendo diminuta a alteração na superfície dos flocos. Nas bordas destes flocos tratados podem ser observadas formas arredondadas que indicam um *etching* da borda, resultado da remoção de átomos das folhas de grafeno.

A transparência de alguns flocos pode ter sido causada pelo fato que além dos efeitos já discutidos por estes tratamentos, ocorreu uma esfoliação dos flocos de MLG pelo plasma, deixando o MLG mais fino permitindo também o imageamento dos flocos que estão localizados abaixo do floco superior.

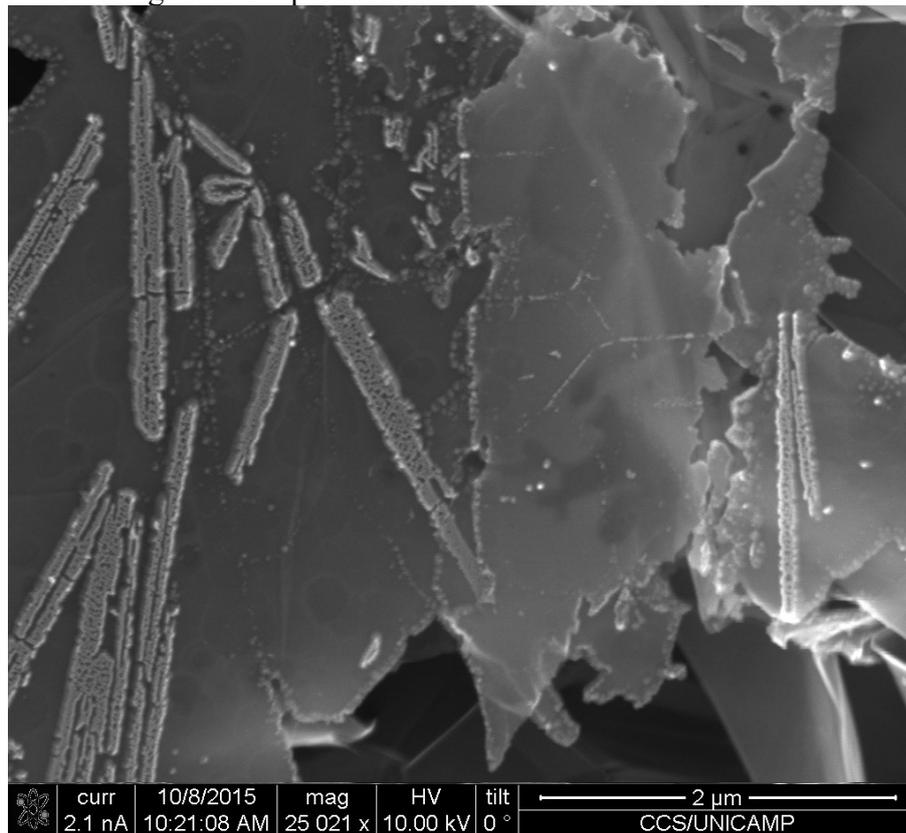
Outro fator que pode ser observado para todos os tratamentos em relação ao *pristine* é o tamanho dos flocos de MLG. As imagens por MEV mostraram que após os tratamentos as dimensões dos flocos foram reduzidas, comprovando o *etching* (corrosão) ocorrido, resultando na redução de material.

Para os tratamentos MLG-N₂, MLG-CO₂ e MLG-O₂ observa-se que as modificações ocorrem ao longo de toda a extensão do floco, resultando em orifícios (observados muitas vezes no meio da superfície). Estas modificações podem contribuir para o aumento da rugosidade da amostra, efeito importante para muitas aplicações.

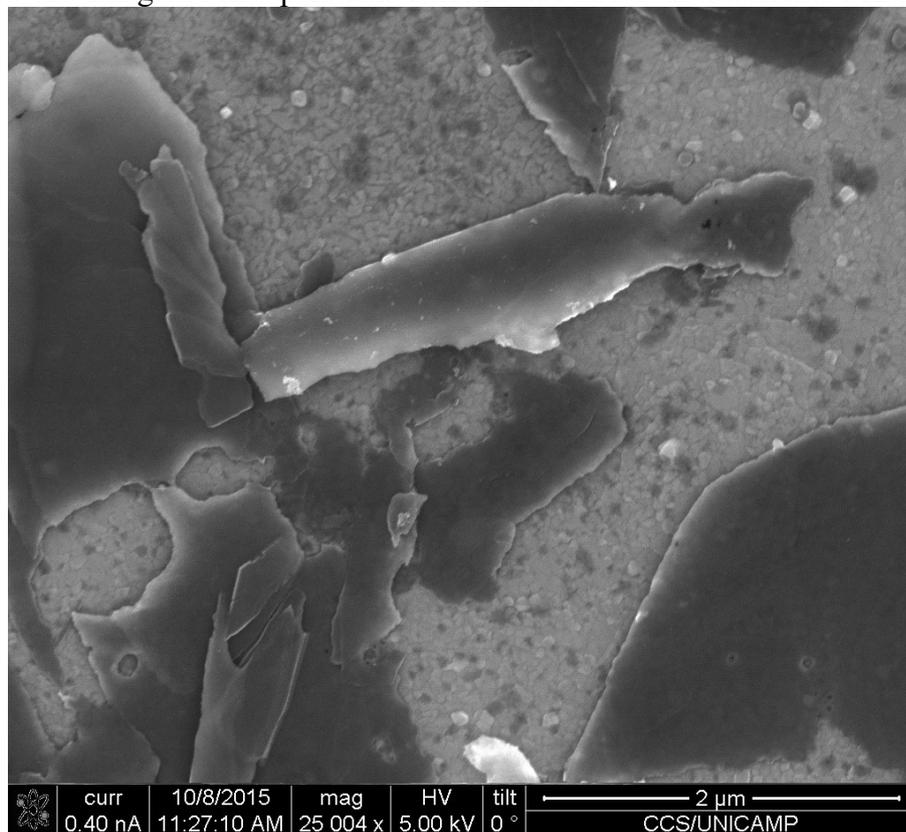
Figura 40 - Imagem MEV para uma amostra de MLG com tratamento MLG-Ar.



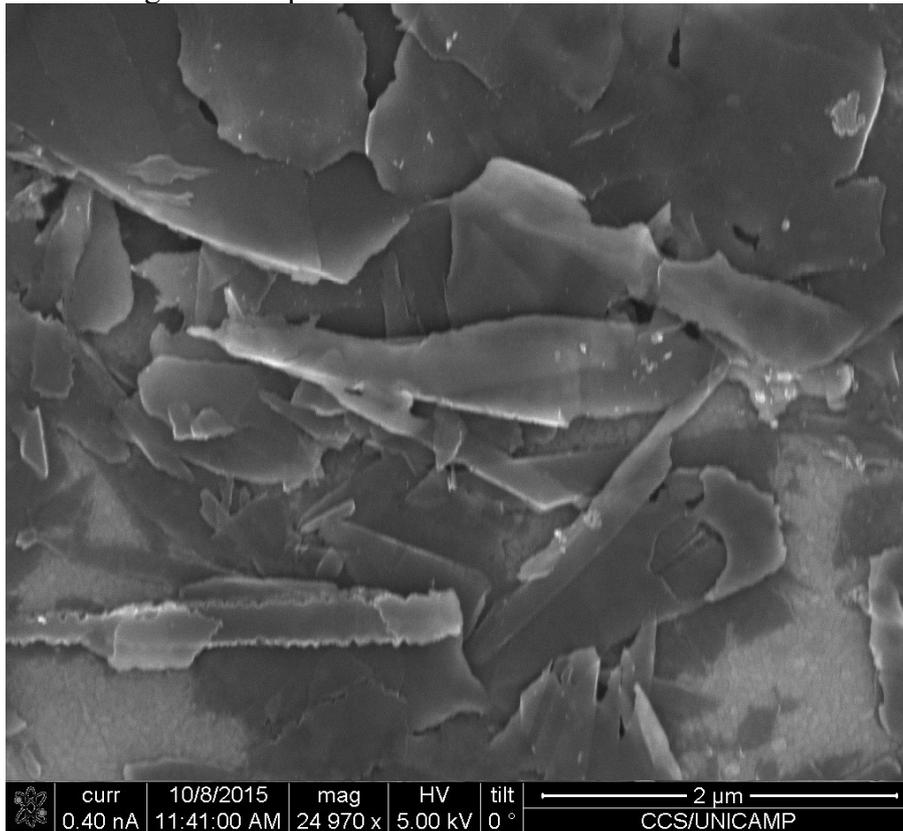
Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 41 - Imagem MEV para uma amostra de MLG com tratamento MLG-N₂.

Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 42 - Imagem MEV para uma amostra de MLG com tratamento MLG-CO₂.

Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 43 - Imagem MEV para uma amostra de MLG com tratamento MLG-O₂.

Fonte: Do Autor, 2016.

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE IMAGEAMENTO

Foram apresentados os resultados para os métodos de análises baseados no imageamento para estudo morfológico das amostras. Diversas diferenças puderam ser notadas tanto entre as amostras quanto entre os métodos de análises.

Como discutido anteriormente, o microscópio metalográfico invertido foi relevante para primeiras análises da amostra, porém não permitiu observar modificações em escalas menores, sendo necessário adotar outros métodos que permitissem esta investigação, como o AFM e o MEV.

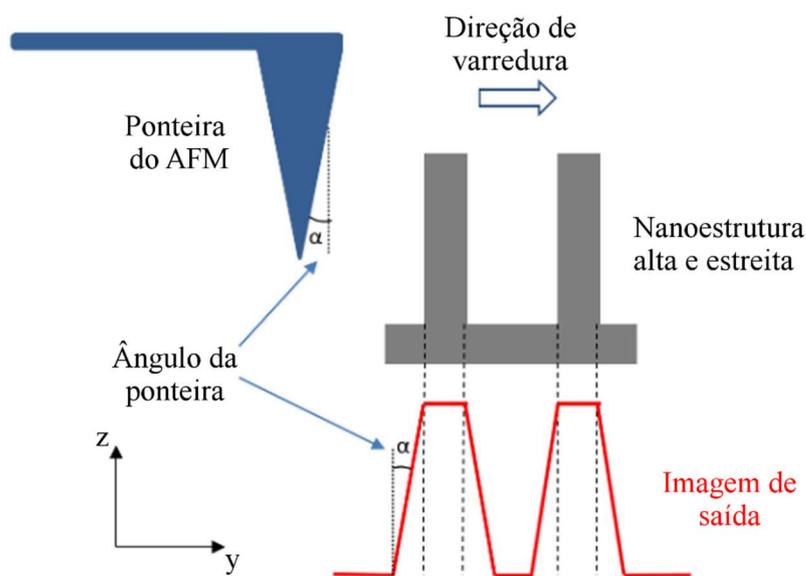
As imagens obtidas por AFM apresentam sutis diferenças para suas respectivas imagens obtidas através de MEV, sendo ocorrida pelo equipamento e seus acessórios utilizados.

4.4.1 Artefatos de ponteiras

Zanette [40] cita as alterações ou erros de medições como artefatos, sejam eles oriundos do método de realização de medida, características do equipamento ou mesmo degradação do equipamento pelo tempo de uso. Outra citação é quanto a artefatos gerados pelo tipo de ponteira, sendo este artefato uma diferença entre a amostra e a imagem obtida, causados pela

geometria da ponteira. Na Figura 44 pode ser observado que ao analisar uma estrutura de maior altura, o ângulo da ponteira utilizada produzirá uma distorção na amostra, tornando a base da estrutura da amostra mais larga que na realidade e depende diretamente do ângulo α característico de sua fabricação. Neste pequeno espaço a imagem é realizada pela lateral da ponteira e não pela sua ponta[40].

Figura 44 - Exemplo de artefato de ponteira em imagem por AFM.



Fonte: Behzadirad, 2017[68]. Adaptado pelo autor.

Este fenômeno explica a diferença nas interpretações entre as imagens MEV e AFM, onde em alguns pontos podem apresentar estruturas mais finas e altas, no AFM serão encontrados picos com características trapezoidais. Isto também pode ser observado nas bordas dos flocos caso estejam elevados em relação à superfície.

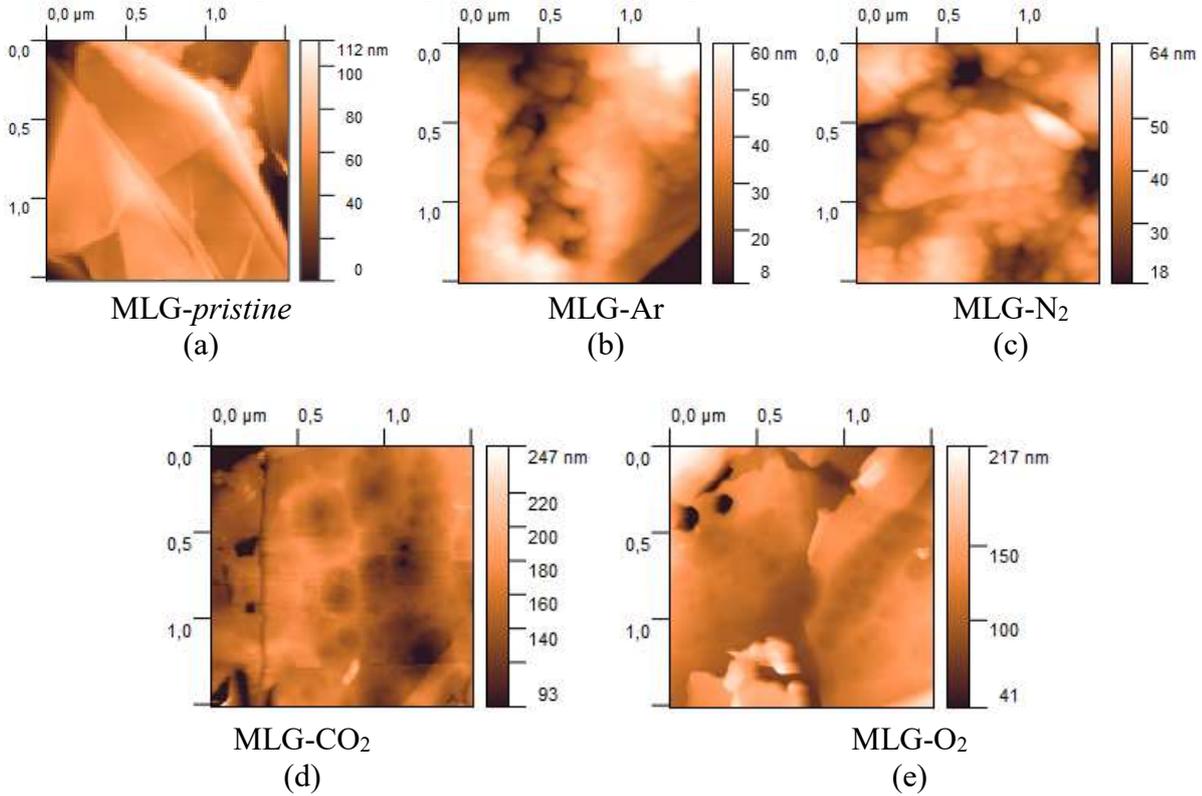
4.4.2 Rugosidade

Os resultados de análise de rugosidade por AFM mostram, na Tabela 3, que as maiores rugosidades foram apresentadas para as amostras tratadas com MLG-N₂, MLG-CO₂, MLG-Ar, MLG-O₂ e MLG-N₂, respectivamente, algo também observado de maneira qualitativa nas imagens de varredura eletrônica. Embora as deformações de folhas não fiquem muito detectáveis nas imagens de AFM, por exemplo na Figura 37 (MLG-CO₂), utilizando uma magnificação foi possível observar uma modificação significativa na mesma, criação de orifícios nas superfícies planas dos flocos de MLG, por exemplo.

Para comparar melhor alguns detalhes das imagens, foi compilada a Figura 45, que mostra algumas regiões com maior magnificação ilustrando mais claramente os efeitos dos tratamentos feitos no sistema de plasma reativo. Uma observação para a imagens da Figura 46,

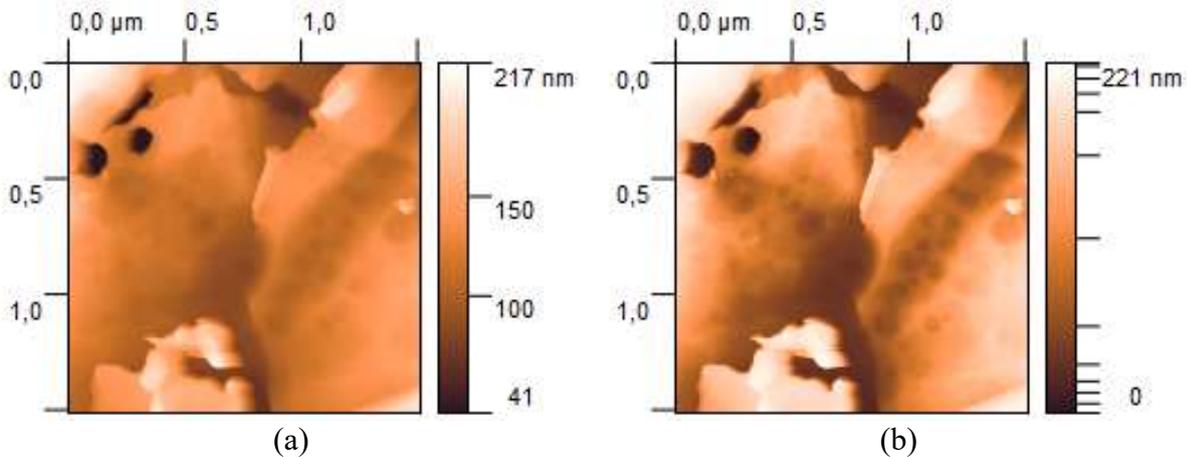
que mostra o resultado de AFM da amostra tratada com MLG-O₂ com duas distribuições de gradiente de cores: uma linear e outra não linear. Foram comparadas estas distribuições pois, neste tratamento, permitiu um aumento no contraste significativo para identificar as modificações morfológicas causadas nesta amostra. Esta alteração na distribuição de gradiente de cores não se mostrou relevante para as imagens obtidas das outras amostras.

Figura 45 - Magnificação de AFMs para observar detalhes.



Fonte: Do Autor, 2016.

Figura 46 - Comparação do efeito de escala de altura para o tratamento MLG-O₂.



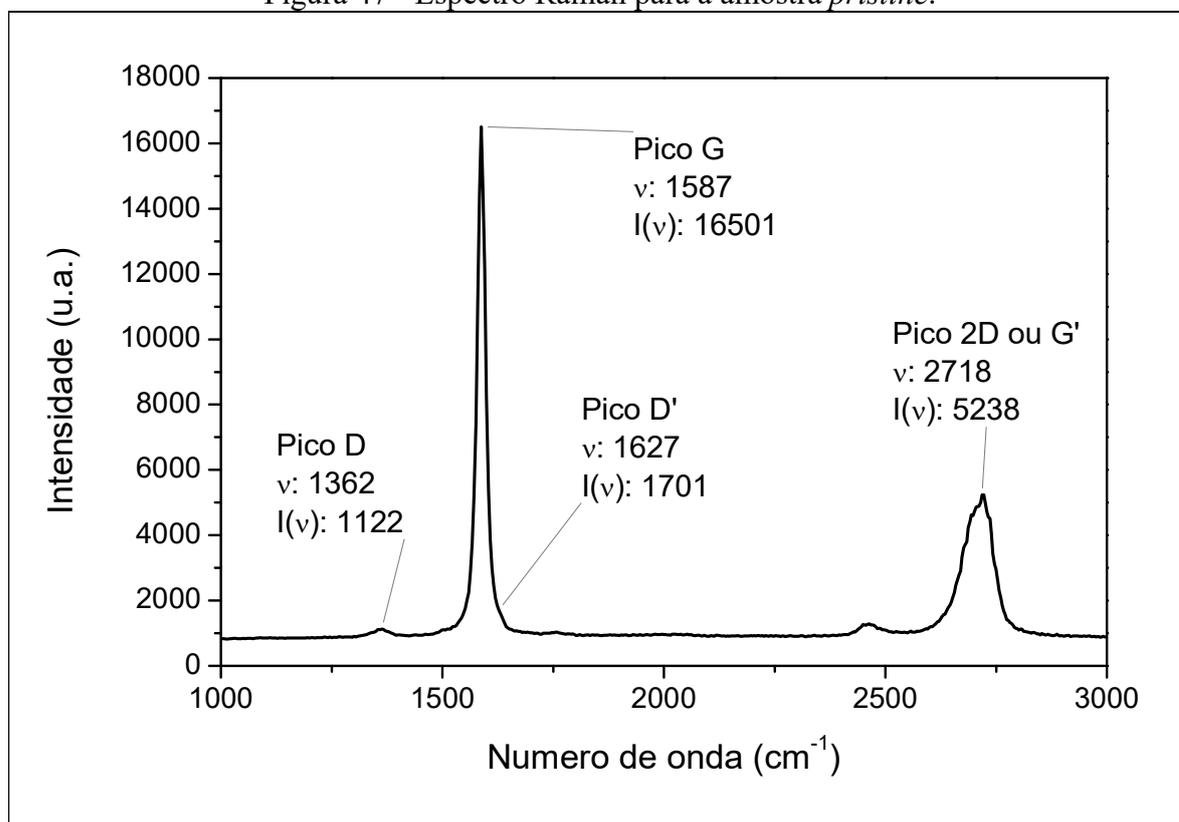
Fonte: Do Autor, 2016.

4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Foi realizada a análise de espectroscopia Raman utilizando laser de 532nm para as amostras e os resultados obtidos podem ser observados nos espectros abaixo (Figura 47 à Figura 51) e na Tabela 4. Na Figura 52 estão representadas as variações da razão I(D)/I(G) para os tratamentos. Observa-se que para o *pristine* há uma razão muito baixa deste parâmetro, indicando uma baixa relação de defeitos em relação à rede cristalina. Após a funcionalização a plasma, nota-se um aumento nesta razão, indicando uma maior incidência de emissão de espalhamentos Raman por modos vibracionais oriundos de defeitos na estrutura do grafeno. Observa-se ainda que as maiores incidências destes modos vibracionais ocorreram após o tratamento com plasma de nitrogênio.

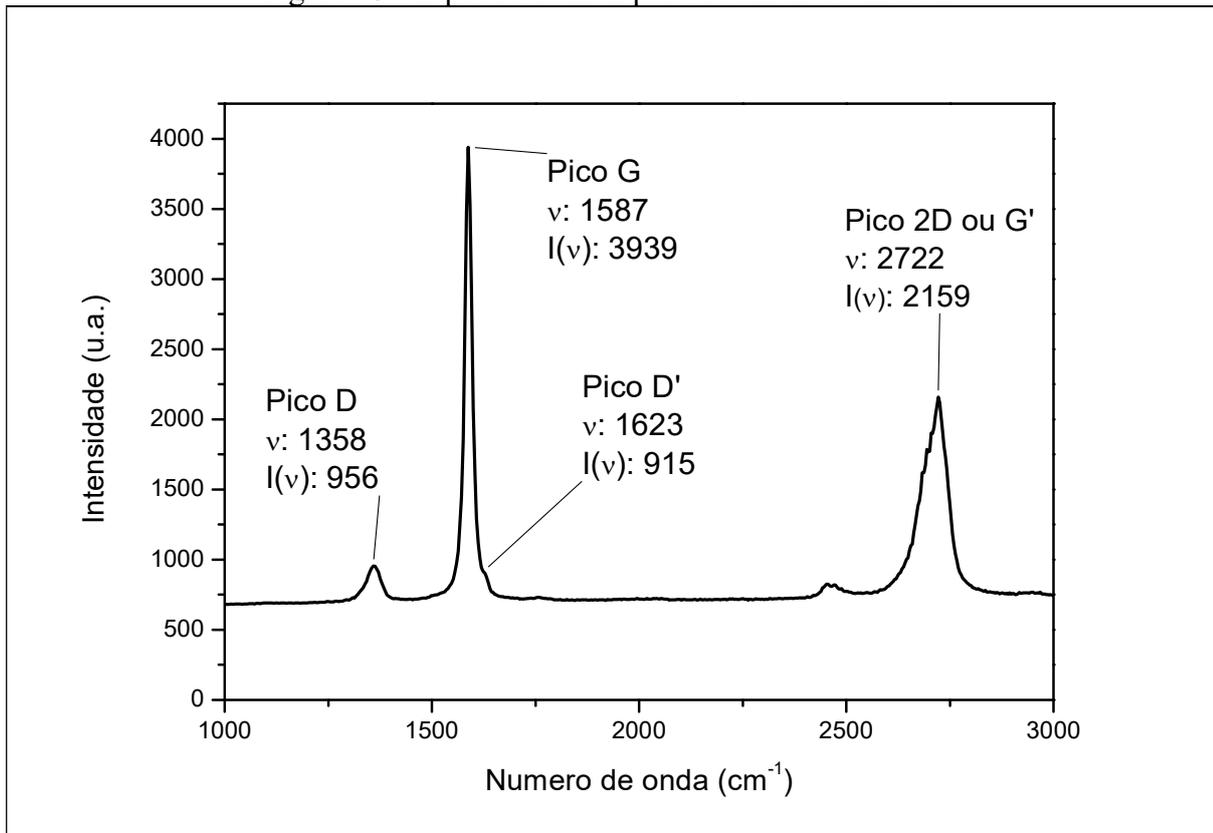
Na Figura 53 foram estimados os tamanhos médios de cristais. Estes dados são condizentes com o esperado, uma vez que nos métodos de imageamento foram observadas corrosões nas bordas dos flocos, como *etching*, e outras alterações que tendem a diminuir o tamanho dos flocos de MLG devido a remoção de material ou ainda uma possibilidade de clivagem em determinadas folhas de MLG gerando assim flocos de menores áreas. Em todos os tratamentos foram observadas estas alterações, porém são bem mais agressivos nos casos em que se utiliza plasmas com O₂ e CO₂.

Figura 47 - Espectro Raman para a amostra *pristine*.

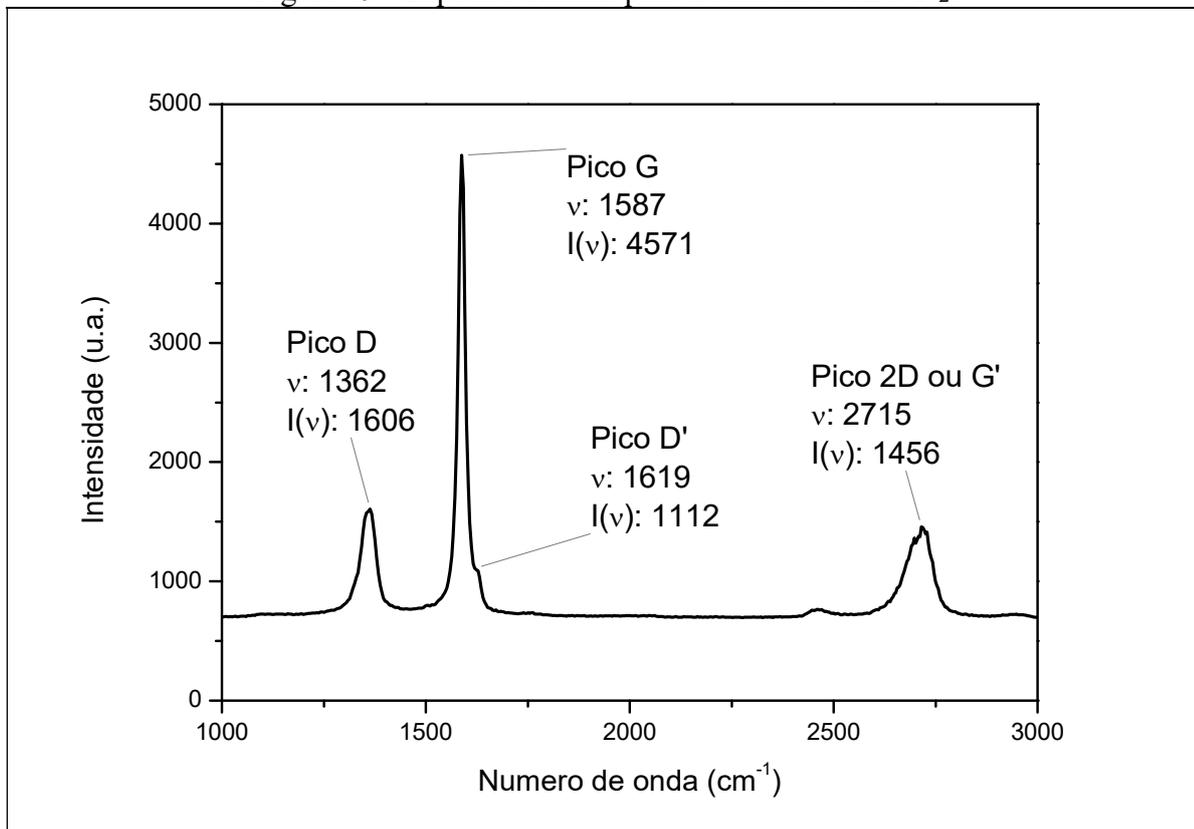


Fonte: Do Autor, 2017.

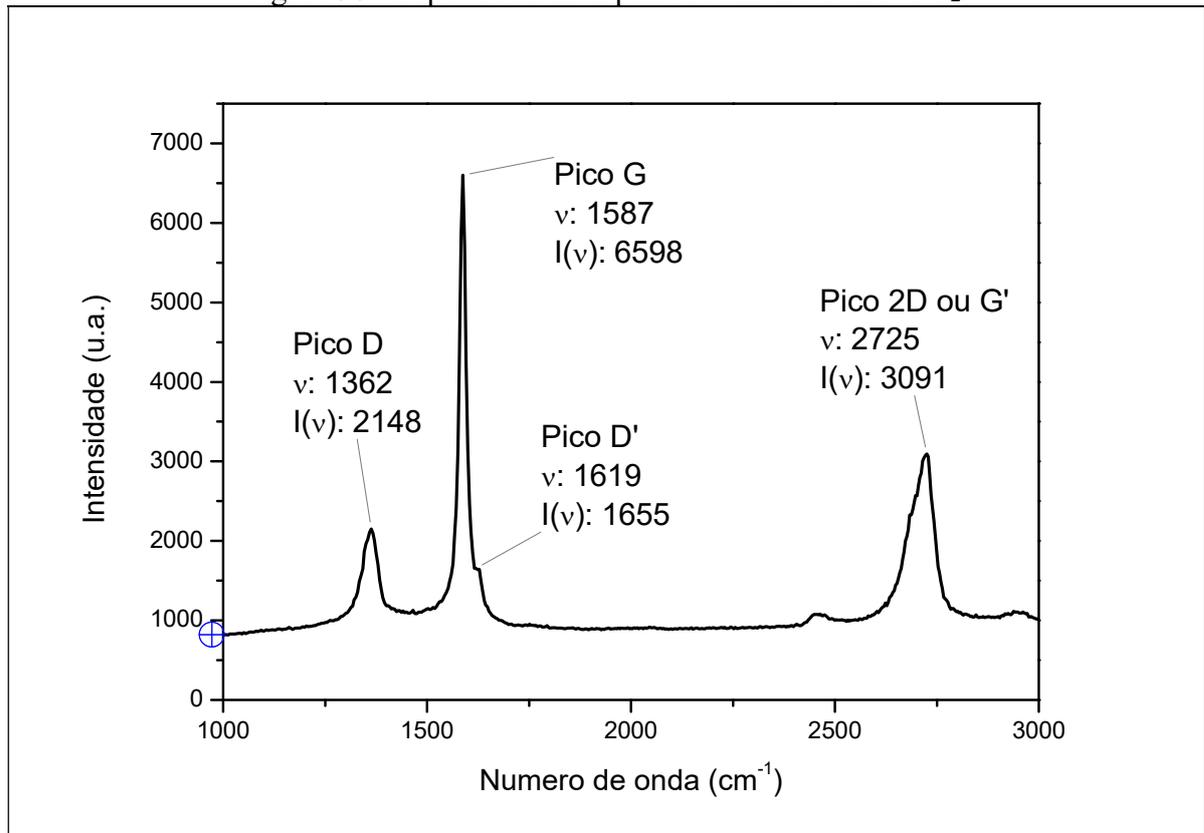
Figura 48 - Espectro Raman para tratamento MLG-Ar.



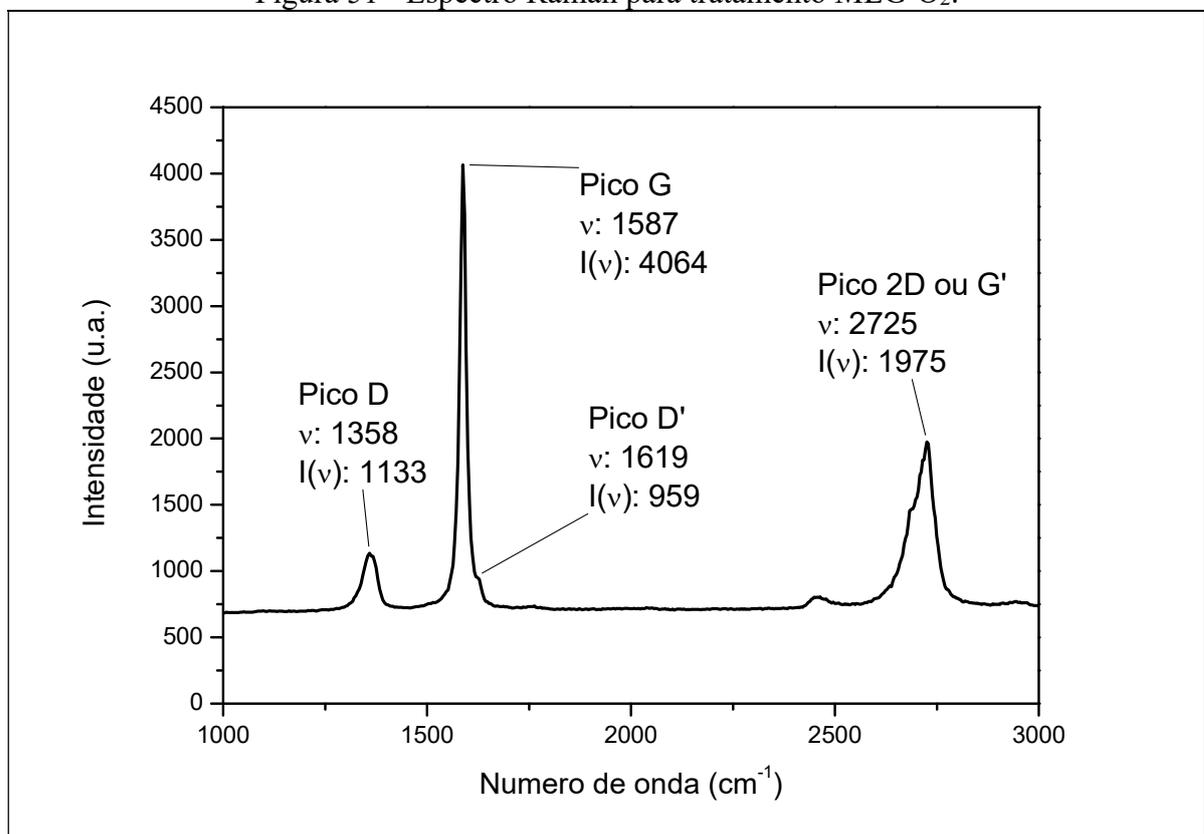
Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 49 - Espectro Raman para tratamento MLG-N₂.

Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 50 - Espectro Raman para tratamento MLG-CO₂.

Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 51 - Espectro Raman para tratamento MLG-O₂.

Fonte: Do Autor, 2017.

Parâmetros calculados a partir dos resultados Raman, tais como, intensidades dos picos G, D, D', banda G' ou 2D, razão I_D/I_G , tamanho médio dos cristalitos (L_a), densidade de defeitos (n_d) e distância estimada entre os defeitos (L_d) são apresentados na Tabela 4. Foram também compilados os gráficos comparativos para a razão dos picos e confeccionados os gráficos, para comparar os efeitos de cada tratamento neste parâmetro.

Tabela 4 - Intensidades e razões de picos para cada tratamento e cálculos de tamanho de cristais, densidade de defeitos e distância entre defeitos.

Parâmetro	<i>Pristine</i>	Ar	N ₂	CO ₂	O ₂
I(G) [u.a.]	16501	3939	4571	6598	4064
I(D) [u.a.]	1122	956	1606	2148	1133
I(D') [u.a.]	1701	915	1112	1655	959
I(G') ou I(2D) [u.a.]	5238	2159	1456	3091	1975
I(D)/I(G) [u.a.]	0,07	0,24	0,35	0,33	0,28
L_a [nm]	282,6	79,2	54,7	59,0	68,9
n_d [cm ⁻²]	$1,5 \times 10^{10}$	$5,5 \times 10^{10}$	$7,9 \times 10^{10}$	$7,3 \times 10^{10}$	$6,3 \times 10^{10}$
L_d [nm]	46,0	24,4	20,3	21,0	22,7

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Na Figura 52 estão representadas as variações de da razão $I(D)/I(G)$. Observa-se que para o *pristine* há uma razão muito baixa deste parâmetro, indicando uma baixa concentração de defeitos na rede cristalina. Após o tratamento com plasma, nota-se um aumento nesta razão, indicando uma maior incidência de emissão de Raman por modos vibracionais oriundos de defeitos na estrutura do grafeno. Observa-se ainda que a maior incidência destes modos vibracionais ocorreu após o tratamento com plasma de nitrogênio.

Na Figura 53 foram estimados os tamanhos médios de cristais. Estes dados são condizentes com o esperado, uma vez que nos métodos de imageamento foram observadas corrosões nas bordas dos flocos, como *etching*, e outras alterações que tendem a diminuir o tamanho dos flocos de MLG devido a remoção de material ou ainda uma possibilidade de clivagem em determinadas folhas de MLG gerando assim flocos de menores áreas. Em todos os tratamentos foram observadas estas alterações, porém são bem mais agressivos nos casos em que se utiliza plasmas com O₂ e CO₂.

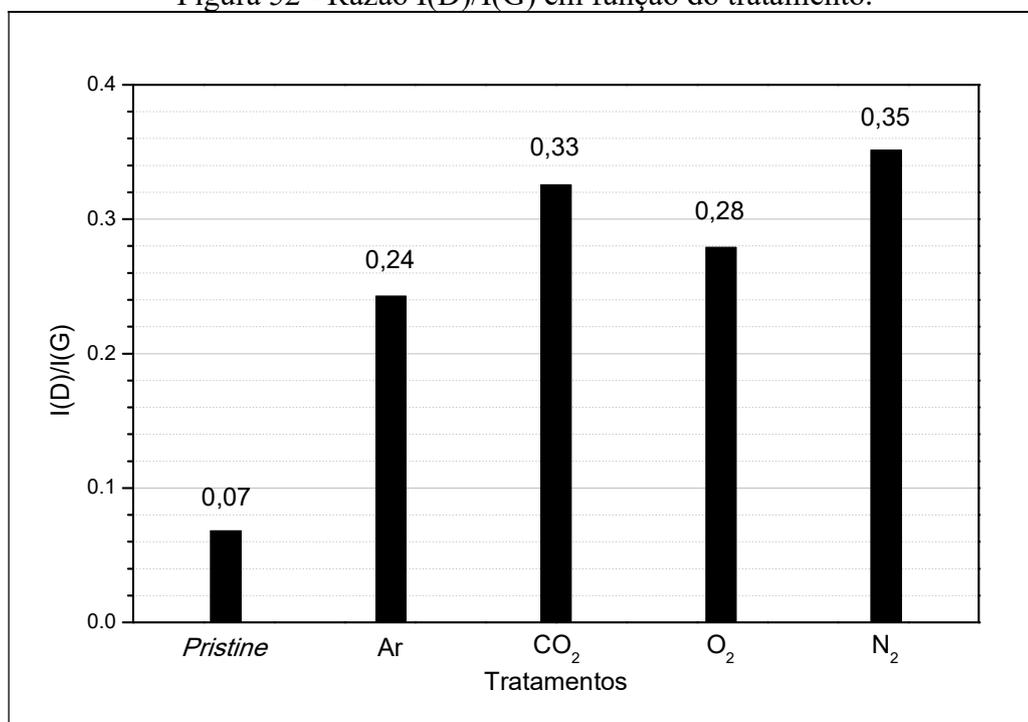
Na Figura 54 foi calculada a estimativa de densidade de defeitos causados pelos tratamentos e na Figura 55 há uma média da distância entre estes defeitos. Aqui pode ser observado que existe uma quantidade de defeitos inicial para a amostra *pristine* que podem ter ocorrido devido ao método de obtenção do material de partida (expansão do grafite ou na secagem após dispersão em ultrassom). Porém nas amostras funcionalizadas, a quantidade de

defeitos calculada é consideravelmente superior à amostra pristine, indicando o efeito das funcionalizações, corroborando com o que já foi observado também nos métodos de imageamento. Para as amostras MLG-CO₂ e MLG-O₂ os defeitos calculados também mostraram um aumento significativo, porém conforme se observa morfologicamente, provavelmente foram ocasionados principalmente na borda dos flocos.

O pico 2D ou G' para todas as amostras possuem formatos semelhantes devido sua composição por várias Lorentzianas, caracterizando as amostras como múltiplas camadas de grafeno. Não é possível estimar a espessura dos MLG devido a amostra ser composta de uma mistura de MLGs de várias diferentes espessuras.

O tratamento com plasma *etching* de RF usando oxigênio foi realizado também por Al-Munen *et al* [69]. No trabalho, os autores relataram a razão I(D)/I(G) encontrada em suas amostras, valores que são superiores às obtidas aqui, alcançando valores de 0,94 e 1,18, indicando que houve um aumento significativo de defeitos ao mesmo tempo que diminuiu a quantidade de carbono na hibridização *sp*² nas camadas de grafeno[69]. Esta comparação é interessante pois o *laser* utilizado pelos autores para análise Raman é de mesmo comprimento de onda do *laser* usado neste trabalho.

Figura 52 - Razão I(D)/I(G) em função do tratamento.

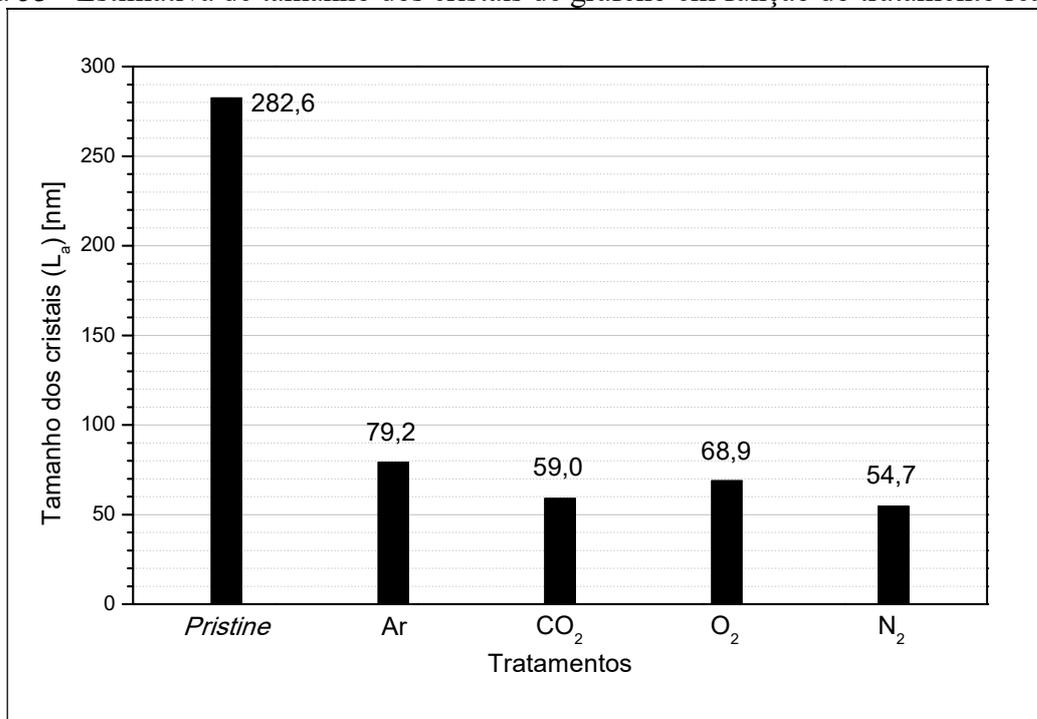


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

A razão I(D)/I(G) apenas é capaz de identificar os defeitos no plano basal do grafeno. Em análises de imageamento foram identificados diferentes tipos de defeitos como por exemplo

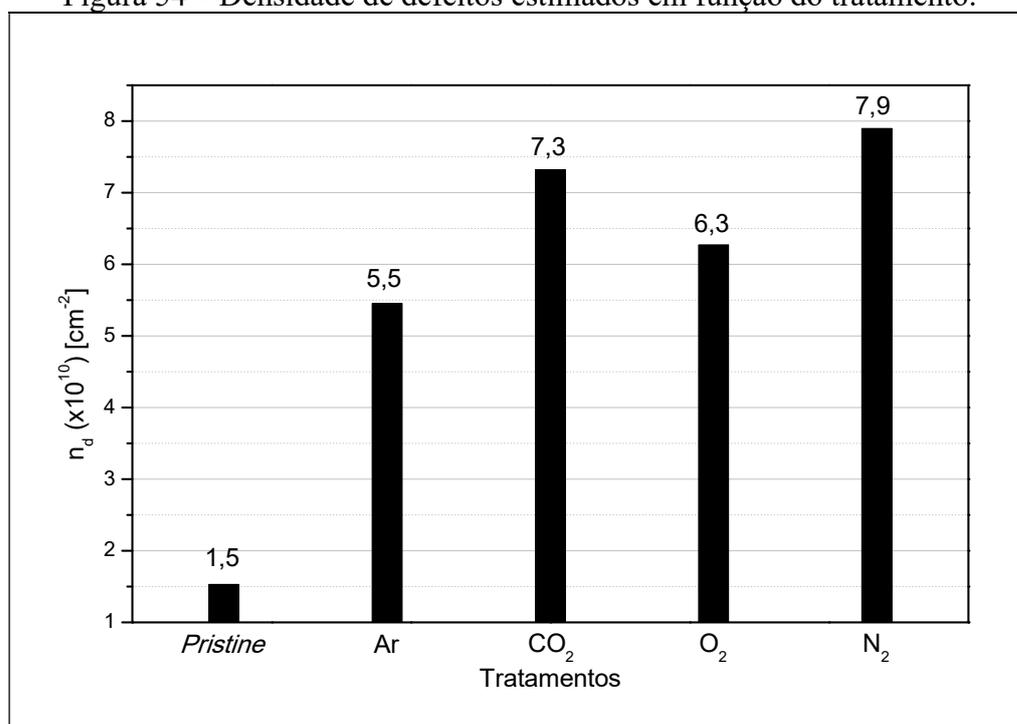
o *etching* com tratamento MLG-CO₂ e novas estruturas globulares que podem ter ocorrido por redistribuição no tratamento MLG-N₂. Ambos os casos são interpretados apenas como taxa de defeitos na rede cristalina, independente de sua natureza (corrosão, dopagem ou redistribuição).

Figura 53 - Estimativa de tamanho dos cristais de grafeno em função do tratamento realizado.



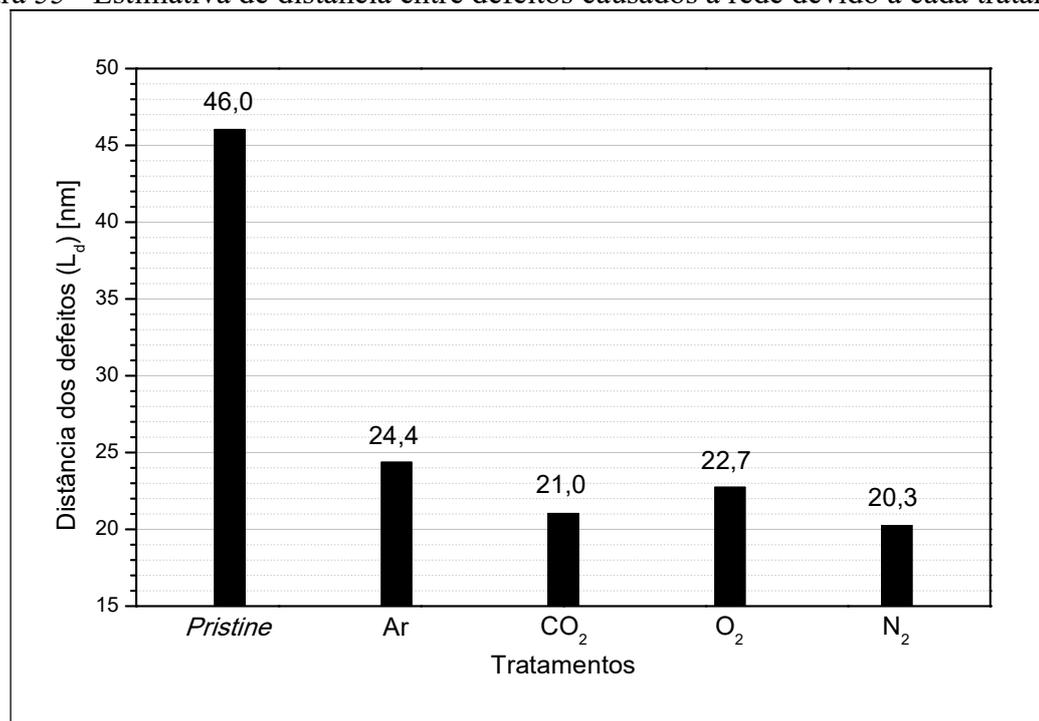
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Figura 54 – Densidade de defeitos estimados em função do tratamento.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Figura 55 - Estimativa de distância entre defeitos causados à rede devido a cada tratamento.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

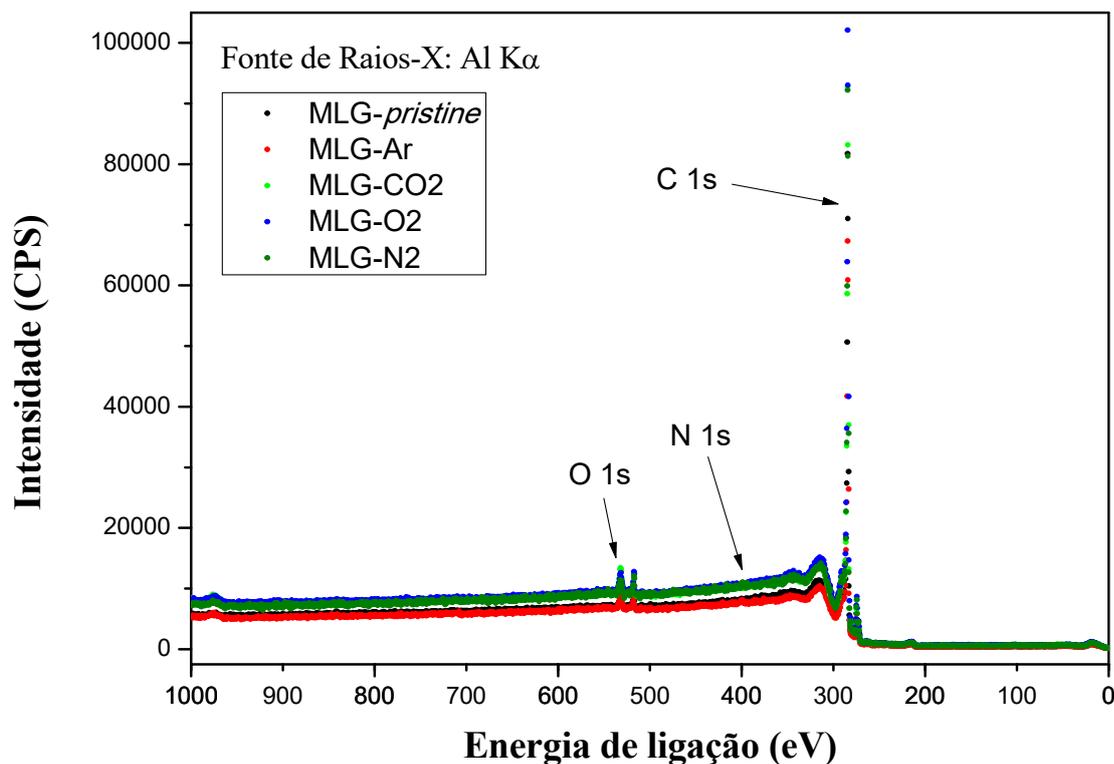
Foram obtidos os espectros por XPS para todas amostras deste trabalho, utilizando radiação de fonte Al K α no Departamento de Física Aplicada do IFGW/Unicamp. Inicialmente foi obtido o espectro com ampla varredura (*wide scan*) para a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras, conforme mostrado na Figura 56.

Na Figura 57 que ilustra o pico C 1s, em 284,5 eV, que representa as ligações entre carbono-carbono com hibridização sp^2 . Observa-se que não há uma variação considerável deste pico (intensidade e largura à meia altura) nas diferentes amostras analisadas. A pequena variação observada para a amostra tratada somente com argônio não pode ser explicada do ponto de vista da modificação causada pelo plasma, sendo atribuída a alguma mudança na quantidade de material na amostra ou mesmo no instrumento de medida.

É notado um ombro de 293eV à 286eV, observado nos resultados de Huang *et al* [53], Johra *et al* [56] e Bo *et al* [70], representando as ligações entre carbono e oxigênio. Os grupos apresentados são, principalmente, C-O (286,6eV), C=O (288,0eV) e COOH (289,0eV), porém estes picos apenas são encontrados após a decomposição do pico em Gaussianas. Para este trabalho foram realizadas diversas tentativas, porém não foi possível realizar esta decomposição, pois era encontrado um pico em 284,5eV, mas ao tentar incluir outros picos o resultado não era coerente com o esperado devido ao fato que os pico seguintes necessitariam

ser configurados com largura à meia altura muito superiores as encontradas na literatura. Contudo o ombro citado é notado e, embora não tenha sido possível quantificar, não é excluída a priori a existência de ligações C-O, mesmo que em pequenas quantidades.

Figura 56 - Espectro XPS *wide scan* para identificação de elementos químicos.



Fonte: Do Autor, 2017.

Utilizando a Equação 9 é possível calcular a estequiometria dos elementos químicos encontrados na amostra. Assim pode ser compilada a Tabela 5 abaixo contendo as proporções para cada amostra deste trabalho.

Tabela 5 - Cálculo estequiométrico por XPS

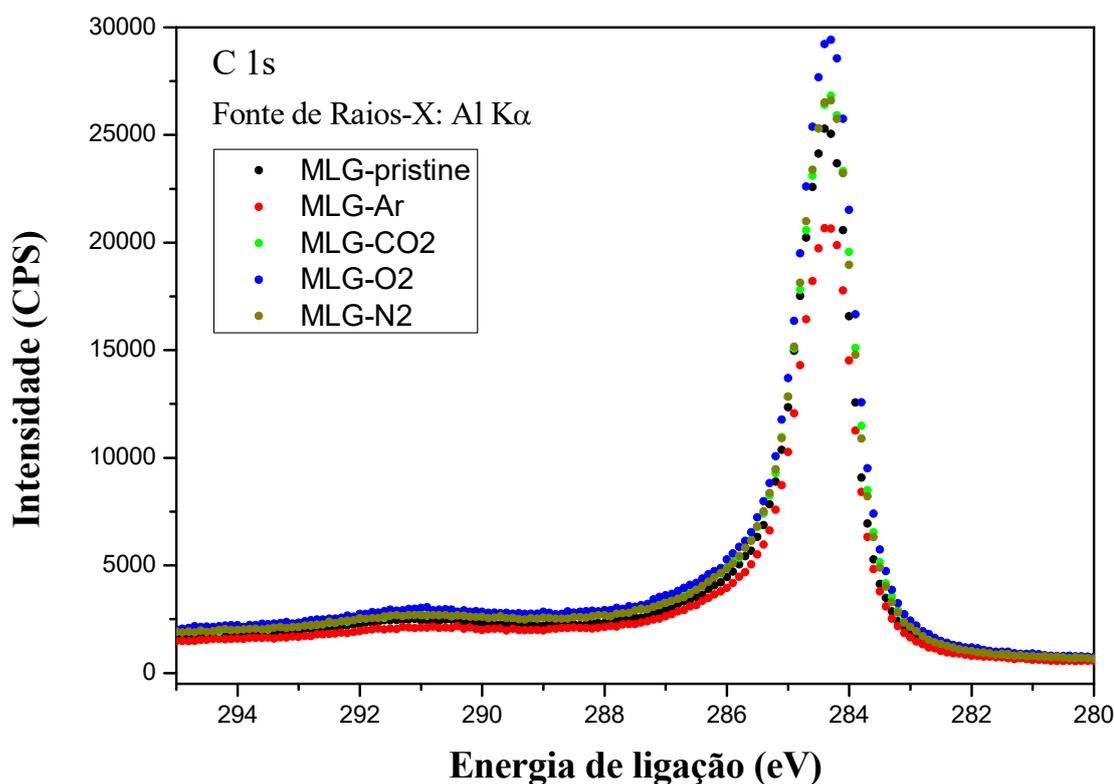
Amostra	C%	O%	N%
MLG - pristine	99,5	0,51	0,00
MLG - Ar	98,3	1,19	0,52
MLG - CO ₂	98,4	1,55	0,00
MLG - O ₂	98,9	1,12	0,00
MLG - N ₂	98,9	0,73	0,40
MLG - N ₂ +O ₂	98,7	1,31	0,00

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Na Figura 58 está a região do espectro relativo ao pico O 1s, que representa a camada de ligação do elemento oxigênio, presente em todas as amostras analisadas, inclusive na amostra sem tratamento. Utilizando métodos quantitativos para esta análise (Tabela 5), a

presença de oxigênio não é superior a 2%, comprovando uma oxidação após os tratamentos, porém ainda muito abaixo do grafeno oxidado, que é próximo à 29%[71] e 9,7% no caso de grafeno oxidado e reduzido quimicamente [72]. Assim pode-se considerar a dopagem com oxigênio viável e a baixo custo e tempo com a técnica de plasma reativo aqui proposta.

Figura 57 - Espectro de XPS para todas amostras na região do pico C 1s.

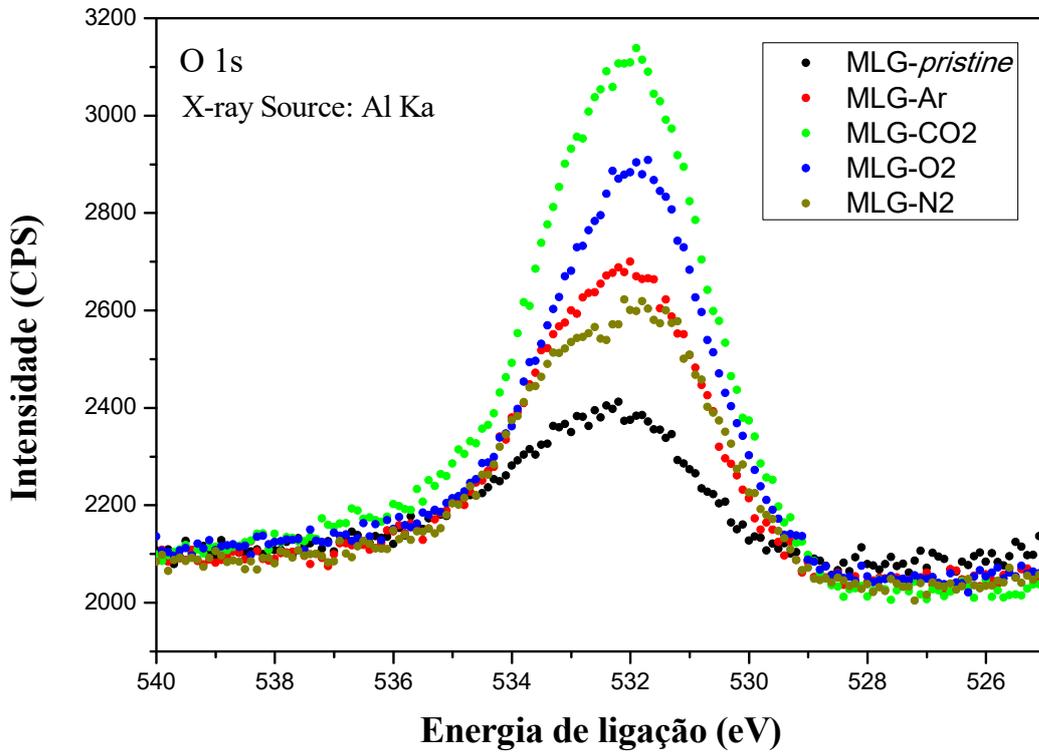


Fonte: Do Autor, 2017.

No caso da amostra funcionalizada com nitrogênio é observada a presença do pico referente à ligação N1s conforme esperado (Figura 59). Trata-se de uma quantidade pequena, porém indicativa de sua incorporação como um dopante provavelmente substitucional em relação ao oxigênio conforme previsto no trabalho Li *et al* [71]. Esta incorporação é por volta de 0,5% de nitrogênio nesta amostra. Curiosamente essa contribuição do pico referente a nitrogênio foi também observada na amostra tratada somente com argônio, sendo tal presença uma provável contaminação oriunda do ar atmosférico, já que as amostras foram tratadas em relativamente altas pressões.

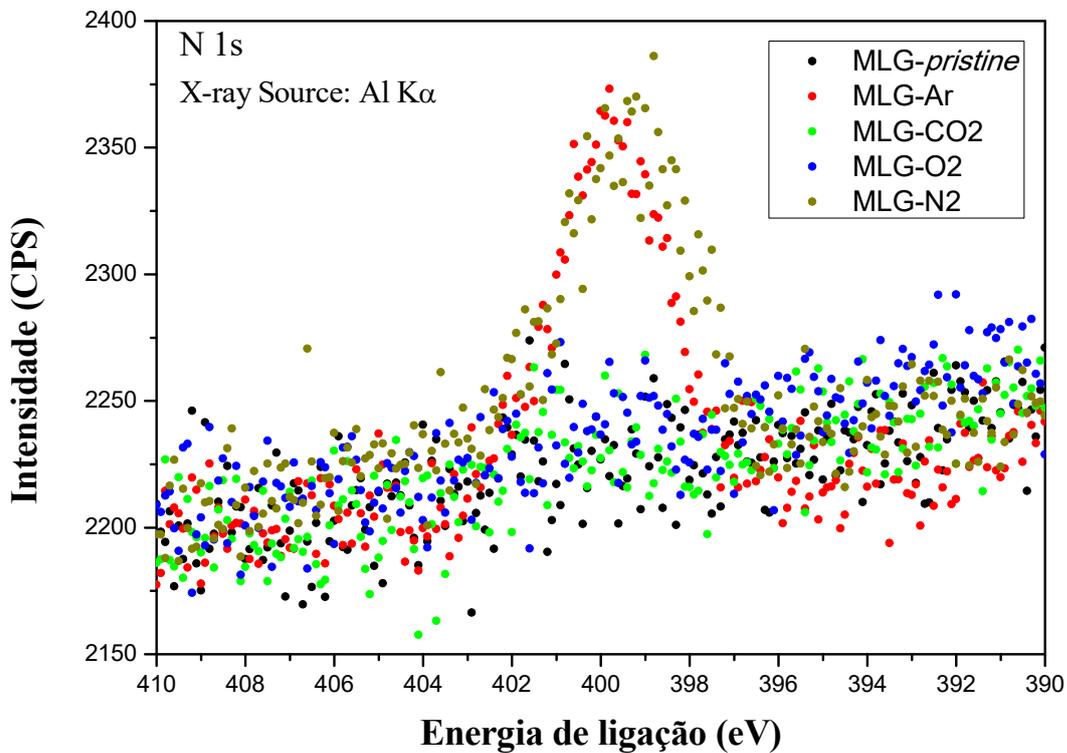
Uma análise comparativa dos resultados aqui apresentados indica que as espectroscopias são semelhantes com as encontradas na literatura, apresentando um pico de alta intensidade próximo à 284, 5eV, assim como relatado por Huang *et al* [53], Johra *et al* [56] e Bo *et al* [70].

Figura 58 - Espectro de XPS para todas amostras na região do pico O 1s.



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 59 - Espectro de XPS para todas amostras na região do pico N 1s.



Fonte: Do Autor, 2017.

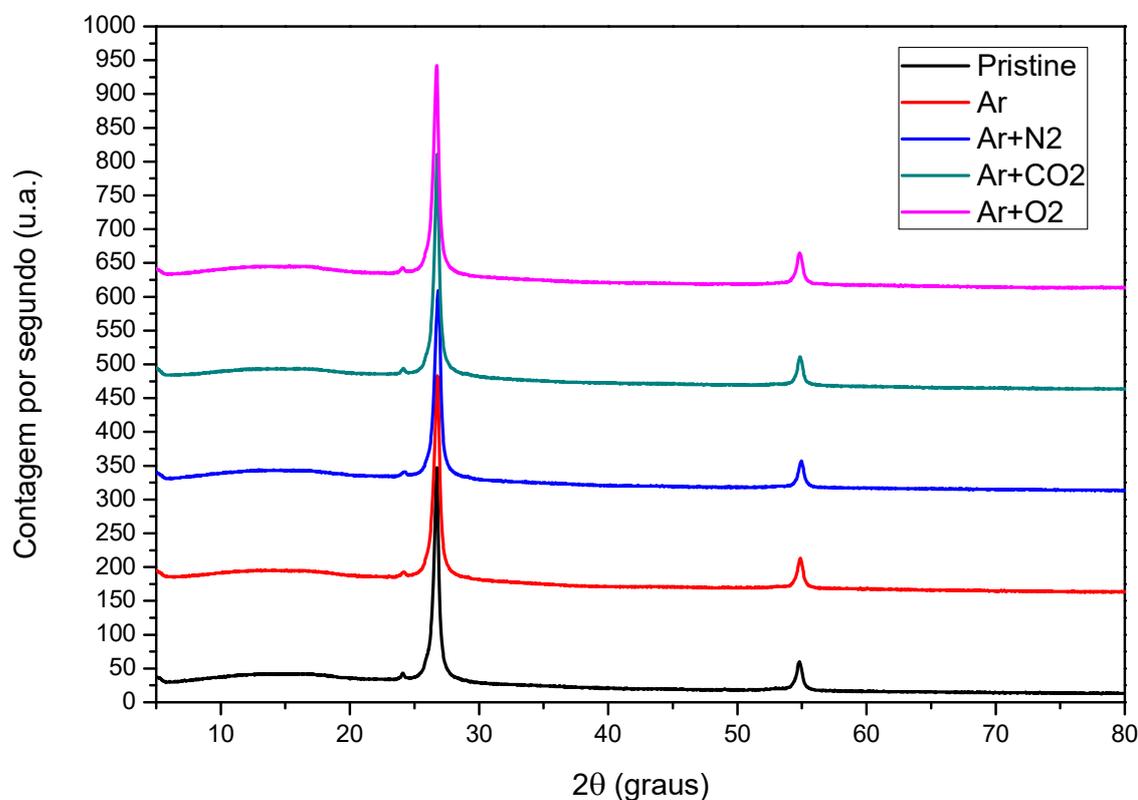
A dopagem com nitrogênio está condizente com os artigos de Park *et al* [73] que relatam a dopagem com 3,8% de nitrogênio em massa. Já Li *et al* [71] relataram a dopagem com 3,2% de nitrogênio incorporado na amostra. As quantidades de nitrogênio dopadas estão próximas às obtidas neste trabalho, porém o método de tratamento a plasma se mostra mais rápido e financeiramente viável comparado com métodos químicos [73] ou com *annealing* a altas temperaturas usando NH_3 [71]. A dopagem com oxigênio realizada Keeley *et al* [74] resulta na incorporação de 1 a 3% após o tratamento, dopagem aproximada às obtidas no tratamento proposto nesta dissertação.

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas e estão ilustradas abaixo na Figura 60 para todas as amostras deste trabalho para 2θ de 5° até 80° .

De modo a observar melhor as várias regiões do difratograma, serão apresentados abaixo figuras com varreduras na região entre 5° a 25° (Figura 61) e entre $24,5^\circ$ a 29° e 53° a 57° (Figura 62), apresentando dois picos característicos.

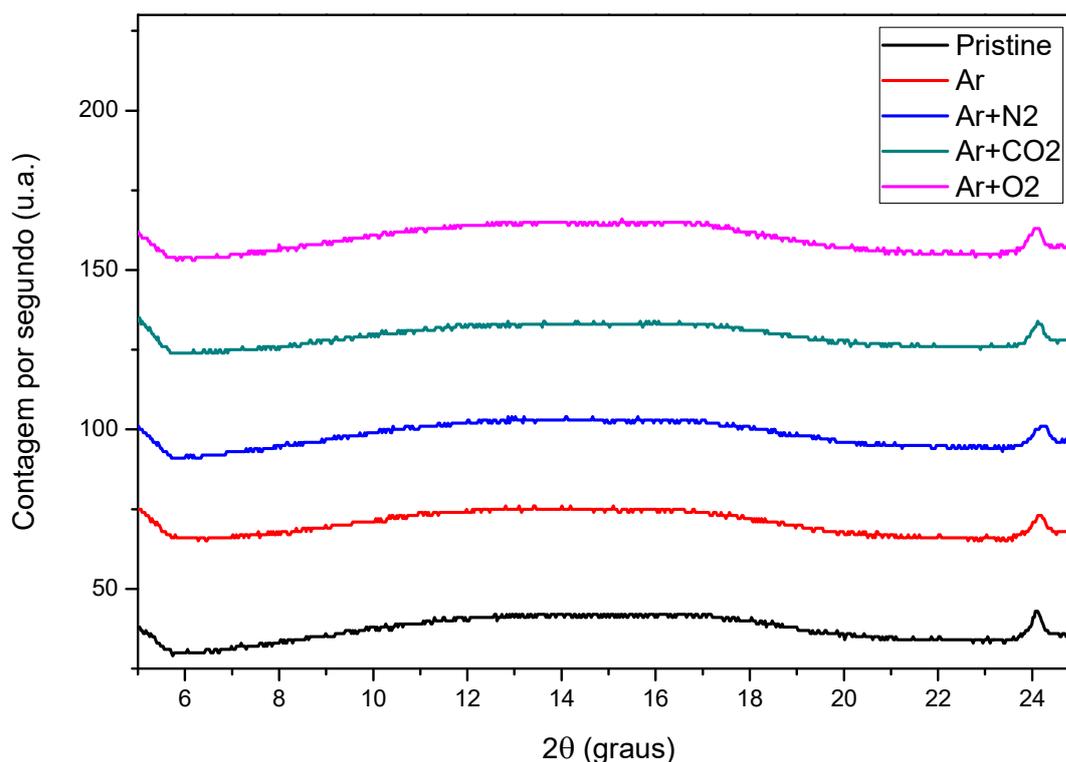
Figura 60 - Difratograma de todas as amostras deste trabalho.



Fonte: Do Autor, 2017.

Todos difratogramas apresentam uma grande semelhança, havendo um padrão na disposição dos picos e suas intensidades. É possível observar um ombro (pico de larga ocorrência em graus) no início com 2θ apresentado entre 6° e 22° que pode ser caracterizado como um óxido, sendo atribuído à presença de grafeno oxidado (GO), uma vez que sua intensidade é muito baixa intensidade e uma larga banda de ocorrência. Esta banda também foi relatada por Kim *et al* [75], entre os ângulo de 10° a 25° como material amorfo.

Figura 61 - Difratograma de varredura de 5° a 25° para todas as amostras deste trabalho.

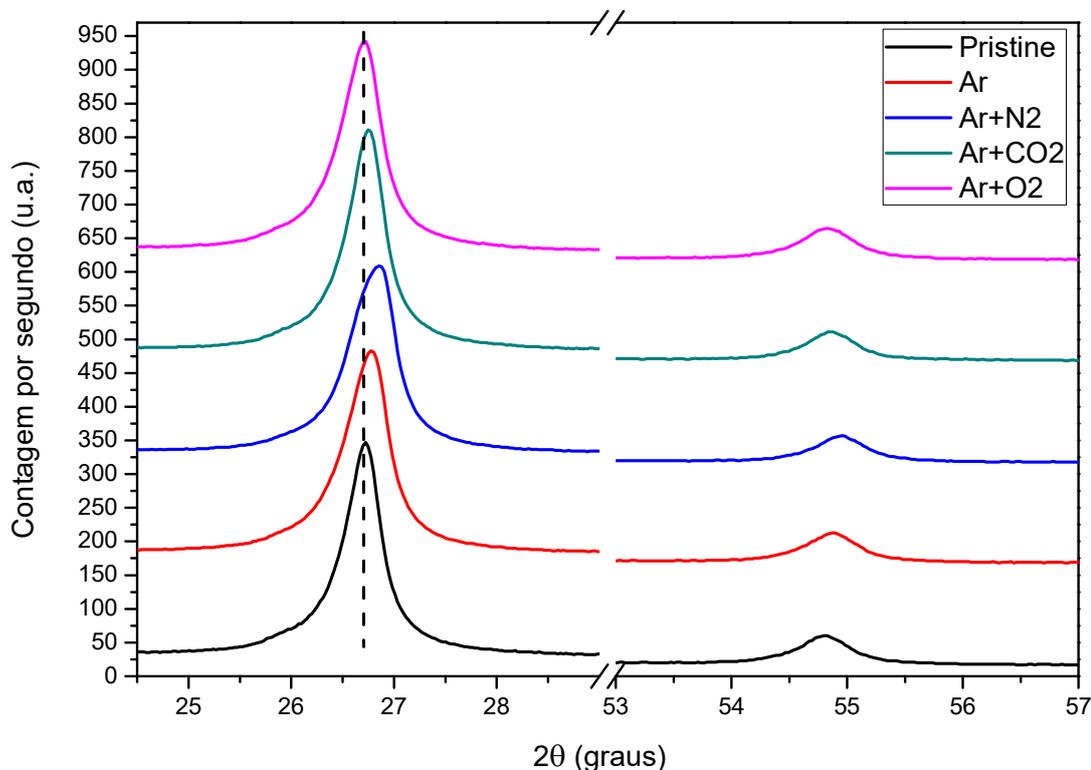


Fonte: Do Autor, 2017.

Como relatado por Johra *et al.*[56], há uma forte intensidade no ângulo 2θ próximo a $26,6^\circ$, que também foi relado por Kim *et al* [75], sendo identificado pelos planos (002). Outro pico detectado foi para o ângulo 2θ em $54,8^\circ$, identificado na literatura como pico relativo ao plano (004) [56, 75], com menor intensidade, porém bem definido. As ocorrências destes picos estão relacionadas com parâmetros de rede da grafite.

Através de refinamento Rietveld considerando a direção preferencial (003), excluindo também a região que apresenta possivelmente uma estrutura amorfa (abaixo de 20°), foi possível obter os parâmetros de rede e os volumes das células unitárias que estão apresentadas na Tabela 6.

Figura 62 - Difratograma de varredura de 24,5° a 29° e 53° a 57° para todas as amostras deste trabalho. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.



Fonte: Do Autor, 2017.

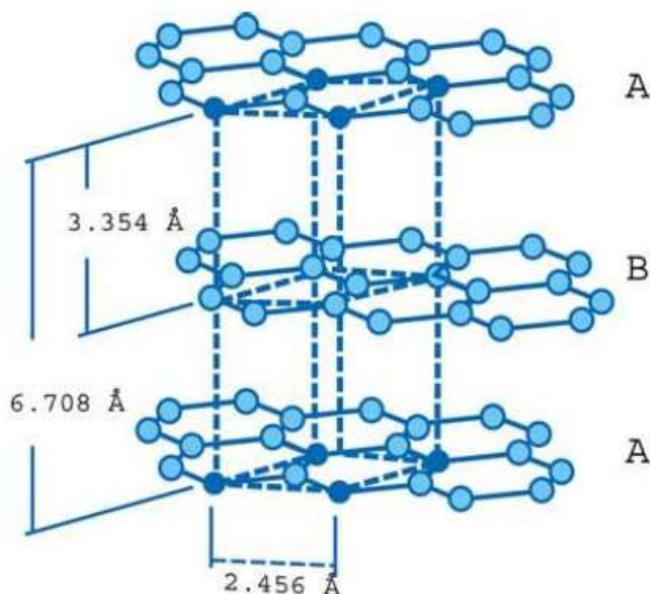
Tabela 6 - Dados obtidos do refinamento Rietveld dos difratogramas de raios-X.

Amostra	<i>Pristine</i>	Ar	N ₂	CO ₂	O ₂
a [Å]	2,46	2,40	2,46	2,60	2,46
b [Å]	2,46	2,40	2,46	2,60	2,46
c [Å]	10,08	10,07	10,06	10,07	10,07
V 10 ⁶ [pm ³]	52,70	50,32	52,62	58,79	52,76

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Assim os dados obtidos podem ser comparados com a Figura 63 sendo os parâmetros a e b muito próximos daqueles citados na literatura [76]. Entretanto observa-se um aumento no parâmetro de rede na direção c já que o esperado seria de aproximadamente 6,708Å e o obtido nesta análise é aproximadamente 10,07 Å. O aumento deste parâmetro mostra que as folhas de grafeno presentes no MLG sofreram uma expansão, comprovando que a esfoliação foi realizada com sucesso pelos tratamentos térmico (obtenção de grafite expandido) e dispersão por ultrassom.

Figura 63 - Estrutura cristalina do grafite.



Fonte: YAYA et al, 2012.

4.8 MEDIDAS ELÉTRICAS

Foram realizadas as medidas elétricas para todas as amostras deste trabalho utilizando o método de Van der Pauw. As ponteiros foram dispostas nos vértices de um quadrado de aresta de 1mm. Os resultados estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resistência de folha e resistividade para todas as amostras deste trabalho

Tratamento	Resistência de folha (R_S) [Ω/\square]	Resistividade (ρ) [$\Omega.cm$]
MLG-pristine	0,06	$0,79 \times 10^{-3}$
MLG-Ar	0,14	$1,96 \times 10^{-3}$
MLG-N2	0,11	$1,93 \times 10^{-3}$
MLG-CO2	0,17	$3,08 \times 10^{-3}$
MLG-O2	0,25	$2,19 \times 10^{-3}$

Fonte: Do Autor, 2017.

Nesta tabela é possível observar que, como esperado, a amostra pristine apresentou a menor resistência de folha e resistividade entre todas as amostras analisadas. Tal fato ocorre devido à baixa existência de defeitos na superfície da amostra. Estes defeitos induzidos agem de forma a dificultar a mobilidade dos elétrons na camada superficial dos flocos de multicamadas de grafeno. Já nas amostras MLG-CO2 e MLG-O2, é possível comparar o efeito do tratamento nas medidas elétricas. A capacidade de condução mais baixa destas amostras pode estar relacionada à um aumento de defeitos na superfície dos flocos e também à redução do tamanho dos cristais devido a corrosão do causada pelo tratamento, circunstâncias que colaboram para aumento da resistência, além disso um grafeno por menos oxidado que seja, possui maior resistência elétrica devido aos sítios oxidados. Para as amostras MLG-Ar e MLG-

N_2 é notado uma resistência e resistividade intermediárias em comparação com as outras amostras, uma vez que a dopagem com nitrogênio induz além da substituição de oxigênio nos sítios oxidados, uma dopagem tipo-N na estrutura do grafeno, aumentando dessa forma a condutividade elétrica [71]. Assim, os tratamentos com plasmas de nitrogênio aqui discutidos apresentam uma importante ferramenta para redução de grafeno oxidado bem como melhoria da condutividade elétrica sem uso de reagentes químicos bem como emprego de altas temperaturas.

O valor obtido por Murali *et al* [3] de $1,2 \mu\Omega.cm$ quando depositado sobre óxido de silício está interior aos $790 \mu\Omega.cm$ obtido neste trabalho. Uma diferença que deve ser citada é a forma que se encontra o material. Murali *et al* utilizou “*nanoribbon*” que pode ser traduzido como “nanotiras” que são grafenos de uma única camada, estreito e alongados. Esta forma que se encontra tem a vantagem de que a condução é realizada apenas no interior da folha de grafeno. Neste trabalho foi utilizado múltiplas camadas (MLG) e com regiões medidas de grandes extensões ($1mm^2$) se comparado com as dimensões de um único floco de grafeno. A condutividade de corrente elétrica também é atenuada quando ocorre entre as folhas de grafeno presente no MLG. Logo este aumento na resistividade é esperado no trabalho aqui desenvolvido.

4.9 COMPARAÇÃO ENTRE OS OUTROS MÉTODOS ANALÍTICOS

As análises de espectroscopia Raman, XPS e XRD mostraram resultados coerentes entre si. Ambos métodos de análises comprovaram a existência de multicamadas de grafeno, sendo pela alta intensidade do pico G em espectroscopia Raman, alta intensidade no pico centrado na energia de $284eV$ em XPS que está relacionado com ligações dos carbonos com hibridização sp^2 e nos parâmetros de rede calculados por XRD comprovando uma cadeia grafitica.

Houveram ainda resultados peculiares para cada método, porém ao confrontar os resultados é possível relacionar certas informações como o aumento de picos D e D' em espectroscopia Raman, que representam os defeitos na rede cristalina, com o aumento de bandas em XPS em estados de ligações entre carbono e oxigênio, que é esperado pois a inclusão de oxigênio, observada em XPS causa deformações na rede cristalina, que por sua vez foi fraca. Este aumento de oxigênio na rede pode contribuir com o ombro entre os ângulos 5° e 22° observados em XRD discutido anteriormente.

5 CONCLUSÕES

Ao obter as imagens dos métodos utilizado foi possível confrontá-las e observar que as modificações morfológicas para cada tratamento foram coerentes. Com MEV foi possível observar modificações nos tratamentos feitos com Ar e N₂. Nota-se um certo aglomerado de material provavelmente oriundos de redeposição de material removido da própria amostra durante o tratamento a plasma. Ao estudá-las com AFM foi possível mensurar e realizar cálculos de rugosidade e variação de área resultando em um aumento significativo destes dois itens em relação ao *pristine*.

Já para as amostras tratadas com CO₂ e O₂ foi observado inicialmente em AFM uma forte alteração das bordas destas amostras, modificações também observadas por MEV. Em uma análise mais minuciosa ainda por este método de imageamento, foi observado pequenas modificações que se assemelham a orifícios sobre a superfície, provavelmente sítios oxidados do floco de grafeno. Um fato importante a ser mencionado é que estes tratamentos promoveram também uma esfoliação nas pastilhas, permitindo um aumento na sua área superficial.

Os resultados obtidos puderam ser comparados com a literatura como mostra a Tabela 8. Como o equipamento utilizado foi construído no laboratório para realização de outros trabalhos anteriores a este, o mesmo possui características semelhantes, porém não idênticas a outros equipamentos comerciais, uma delas, por exemplo é o tamanho e formato da câmara de tratamento. Logo, as comparações aqui realizadas com outros trabalhos não são tão simples uma vez que os sistemas de plasma utilizados são bem diferentes, assim como os parâmetros de tratamento utilizados. Há ainda uma diferença significativa em relação aos trabalhos da literatura com relação à construção da amostra que neste trabalho é na forma de pastilhas (eletrodo de papel de grafeno) enquanto que nas referências citadas temos estudos feitos em amostras depositadas sobre substratos distintos (Si, vidro, etc.).

Tabela 8 - Comparação de resultados obtidos e literatura.

Tratamento	Análise	Este trabalho	Resultado literatura	Ref.
MLG-pristine	MEV	Figura 39	Figura 14	[45]
MLG-O ₂	Raman	I(D)/I(G) = 0,28	I(D)/I(G) = 1,18	[69]
MLG-N ₂	XPS	N% = 0,4%	N% = 3,8%	[73]
MLG-CO ₂	XPS	O% = 1,55%	O% = 1 a 3%	[74]
MLG-pristine	Resistividade	$\rho = 790 \mu\Omega.cm$	$\rho = 1,2 \mu\Omega.cm$	[3]

Um resultado não esperado pela análise de XPS identificou a existência de nitrogênio após o tratamento apenas com o argônio (MLG-Ar). Pode-se considerar que durante o tratamento o argônio é responsável pelo bombardeamento da amostra e das paredes de quartzo

da câmara. Tendo em vista que as pressões utilizadas neste trabalho são relativamente altas (faixa de 400 mTorr) então uma certa contaminação com ar atmosférico pode existir. O N₂ detectado no tratamento apenas com Ar, pode ter sido originado através de sua incorporação nas paredes da câmara e posterior bombardeamento por Ar, elétrons, radicais, íons energéticos, incorporando-se na amostra.

Assim, o sistema de plasma reativo aqui proposto foi usado com sucesso na dopagem de amostras de grafeno, especialmente com oxigênio e nitrogênio, garantindo boa estrutura morfológica e sem agredir demasiadamente a estrutura do MLG, com menos tempo e menor quantidade de reagentes químicos comparados à oxidação-redução química.

Por fim, os materiais obtidos poderão ser utilizados na criação de novos dispositivos tais como supercapacitores flexíveis para o armazenamento de energia [77], sensores químicos e biológicos[78], emissores de campo[79], eletrodo condutor transparente para monitores [67] e outros. Trabalhos já desenvolvidos no Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma (LFFPP – UFTM).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, Mar. 2007.
- [2] H. Shen, L. Zhang, M. Liu, and Z. Zhang, “Biomedical Applications of Graphene,” *Theranostics*, vol. 2, no. 3, pp. 283–294, 2012.
- [3] R. Murali, K. Brenner, Y. Yang, T. Beck, and J. D. Meindl, “Resistivity of Graphene Nanoribbon Interconnects,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 30, no. 6, pp. 611–613, Jun. 2009.
- [4] A. A. Balandin *et al.*, “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008.
- [5] R. R. Nair *et al.*, “Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene,” *Science (80-.)*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308–1308, Jun. 2008.
- [6] I. Ovid’ko, “Mechanical Properties of Graphene,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 1–11, 2013.
- [7] Y.-M. Lin *et al.*, “100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene,” *Science (80-.)*, vol. 327, no. 5966, pp. 662–662, Feb. 2010.
- [8] A. Dey, A. Chroneos, N. S. J. Braithwaite, R. P. Gandhiraman, and S. Krishnamurthy, “Plasma engineering of graphene,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 3, no. 2, p. 21301, Jun. 2016.
- [9] B. D. Ratner, A. Chilkoti, and G. P. Lopez, “Plasma Deposition and Treatment for Biomaterial Applications,” in *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, 1st ed., R. D’Agostino, Ed. San Diego, CA: Academic Press, Inc., 1990, pp. 498–505.
- [10] J. F. Shackelford, “Materiais para engenharia,” in *Ciência dos materiais*, 6 ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp. 1–3.
- [11] C. M. GARZÓN and A. P. TSCHIPTSCHIN, “Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis,” *Rev. Matéria*, vol. 10, no. 4, pp. 502–525, 2005.
- [12] D. L. Smith, “Thin film technology,” in *Thin-filmdeposition: principles and practice*, 1 ed., S. S. Chapman, Ed. Boston, MA: McGraw-Hill, 1995, pp. 1–3.
- [13] R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, and C. Leys, “Non-thermal plasma treatment of textiles,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 14, pp. 3427–3449, Apr. 2008.
- [14] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, May 1947.
- [15] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science*

- (80-.), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.
- [16] A. C. Ferrari *et al.*, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, p. 187401, Oct. 2006.
- [17] T. M. G. Mohiuddin *et al.*, “Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 20, p. 205433, May 2009.
- [18] M. Mittendorff *et al.*, “Ultrafast graphene-based broadband THz detector,” May 2013.
- [19] P. Tassin, T. Koschny, and C. M. Soukoulis, “Graphene for terahertz applications,” pp. 2–5, Jun. 2014.
- [20] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, and A. Jorio, “Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 24, p. 247401, Dec. 2004.
- [21] R. Beams, L. Gustavo Cançado, and L. Novotny, “Raman characterization of defects and dopants in graphene,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 8, p. 83002, Mar. 2015.
- [22] P. A. Tipler and G. Mosca, “Calor e a primeira lei da termodinâmica,” in *Física vol.1: Mecânica, oscilações e ondas, termodinâmica*, 5 ed., Rio de Janeiro,RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2006, pp. 629–631.
- [23] J. L. Cecchi, “Introduction to plasma concepts and discharge configurations,” in *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, depositions and surface interaction*, 1st ed., S. M. Rossnage, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, Eds. Park Ridge, New Jersey, U.S.A.: Noyes Publications, 1989, pp. 14–35.
- [24] B. Chapman, “Gas phase collision processes,” in *Glow discharge processes: sputterin and plasma etching*, 1st ed., New York: Wiley-Interscience, 1980, pp. 21–46.
- [25] H. O. Pierson, “Fundamentals of chemical vapor deposition,” in *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*, 2 ed., Norwich, NY: Noyes Publications, 1999, pp. 53–54.
- [26] D. J. Griffiths, “O trabalho feito para movimentar uma carga,” in *Eletrodinâmica*, 3rd ed., São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2011, p. 64.
- [27] J. H. Gross, “Gas phase ion chemistry,” in *Mass spectrometry*, 1st ed., Heidelberg: Springer-Verlag Berling Heidelberg, 2004, pp. 14–18.
- [28] P. Atkins and J. de Paula, “Molecular collisions,” in *Elements of physical chemistry*, 7th ed., Oxford: Oxford University Press, 2017, pp. 19–21.
- [29] D. B. Fraser and W. D. Westwood, “Techniques for IC processing,” in *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, depositions and surface*

- interaction*, 1 ed., S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, Eds. Park Ridge, New Jersey, U.S.A.: Noyes Publications, 1989, p. 10.
- [30] D. W. Hess, "Plasma-assisted oxidation, anodization, and nitridation of silicon," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 43, no. 1.2, pp. 127–145, Jan. 1999.
- [31] S. Taylor, J. F. Zhang, and W. Eccleston, "A review of the plasma oxidation of silicon and its applications," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 7, pp. 1426–1433, Jul. 1993.
- [32] V. S. Bakardjieva, Z. I. Alexieva, G. D. Beshkov, and E. S. Mateev, "Plasma nitridation of silicon by N₂ and NH₃ in PECVD reactor," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 223, no. 1, p. 12010, Apr. 2010.
- [33] M. Goto, K. Azuma, T. Okamoto, and Y. Nakata, "Surface Wave Plasma Oxidation at Low Temperature under Rare Gas Dilution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. Part 1, No. 11, pp. 7033–7038, Nov. 2003.
- [34] J. L. Qi, X. Wang, W. T. Zheng, H. W. Tian, C. Q. Hu, and Y. S. Peng, "Ar plasma treatment on few layer graphene sheets for enhancing their field emission properties," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 5, p. 55302, Feb. 2010.
- [35] H. M. Jeong *et al.*, "Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2472–2477, Jun. 2011.
- [36] S. Stankovich *et al.*, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, Jul. 2006.
- [37] Y.-C. Lin, C.-Y. Lin, and P.-W. Chiu, "Controllable graphene N-doping with ammonia plasma," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 13, p. 133110, Mar. 2010.
- [38] X.-F. Li *et al.*, "Unraveling the formation mechanism of graphitic nitrogen-doping in thermally treated graphene with ammonia," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 23495, Sep. 2016.
- [39] F. H. O. Carvalho, A. R. Vaz, S. Moshkalev, and R. V. Gelamo, "Synthesis of Carbon Nanostructures Near Room Temperature Using Microwave PECVD," *Mater. Res.*, vol. 18, no. 4, pp. 860–866, Aug. 2015.
- [40] S. I. Zanette, *Introdução à microscopia de força atômica*, 1^a. São Paulo: Livraria da Física, 2010.
- [41] Z. Zhang, T. Zhou, M. Lu, A. W. C. Poh, and S. N. Piramanayagam, "Cobalt Nanomaterials: Synthesis and Characterization," in *Nanotechnologies for the Life Sciences*, vol. 4, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 587–631.
- [42] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of image formation and*

- microanalysis*, 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [43] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 1992.
- [44] G. W. Chandler and S. Seraphin, “Electron Techniques,” in *Characterization of Materials*, 1st ed., E. N. Kaufmann, R. Abbaschian, P. A. Barnes, A. B. Bocarsly, C.-L. Chien, D. Dollimore, B. L. Doyle, B. Fultz, A. I. Goldman, R. Gronsky, L. Leibowitz, T. Mason, J. M. Sanchez, and A. C. Samuels, Eds. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2003, pp. 1050–1057.
- [45] Nanografi, “Graphene sheet SEM,” <https://nanografi.com/graphene/graphene-sheet-29x-59-cm/>, 2017. [Online]. Available: <https://nanografi.com/graphene/graphene-sheet-29x-59-cm/>.
- [46] B. Schrader, “General survey of vibrational spectroscopy,” in *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, 1ed ed., B. Schrader, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995, pp. 13–34.
- [47] P. A. Tipler and G. Mosca, “Propriedades da luz,” in *Física*, 5 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006, pp. 366–369.
- [48] A. F. Chrimes, K. Khoshmanesh, P. R. Stoddart, A. Mitchell, and K. Kalantar-zadeh, “Microfluidics and Raman microscopy: current applications and future challenges,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 13, pp. 5880–5906, 2013.
- [49] L. G. Cançado *et al.*, “General equation for the determination of the crystallite size L [sub a] of nanographite by Raman spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 16, p. 163106, 2006.
- [50] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Phys. Rep.*, vol. 473, no. 5–6, pp. 51–87, Apr. 2009.
- [51] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107, May 2000.
- [52] H. S. Wahab, A. S. H., and A. M. A. Hussein, “Synthesis and Characterization of Graphene by Exfoliation of Graphite Flakes,” *J. Mater. Sci. Appl.*, vol. 1, no. 3, pp. 130–135, 2015.
- [53] C.-H. Huang, C.-Y. Su, C.-S. Lai, Y.-C. Li, and S. Samukawa, “Ultra-low-damage radical treatment for the highly controllable oxidation of large-scale graphene sheets,” *Carbon N. Y.*, vol. 73, no. Cvd, pp. 244–251, Jul. 2014.
- [54] L. G. Cançado *et al.*, “Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, Aug. 2011.

- [55] J. J. Weimer, “X-ray photoelectron spectroscopy,” in *Characterization of Materials*, 1 ed., E. N. Kaufmann, R. Abbaschian, P. A. Barnes, A. B. Bocarsly, C.-L. Chien, D. Dollimore, B. L. Doyle, B. Fultz, A. I. Goldman, R. Gronsky, L. Leibowitz, T. Mason, J. M. Sanchez, and A. C. Samuels, Eds. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2003, pp. 970–996.
- [56] F. T. Johra, J.-W. Lee, and W.-G. Jung, “Facile and safe graphene preparation on solution based platform,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 2883–2887, Sep. 2014.
- [57] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, “Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 3, no. 5, pp. 211–225, Oct. 1981.
- [58] D. R. Askeland and P. P. Phulé, “Técnicas de Difração para para a Análise de Estruturas Cristalinas,” in *Ciência e Engenharia dos Materiais*, 1ed., São Paulo: Cengage Learning, 2008, pp. 75–76.
- [59] W. D. Callister Jr. and D. G. Rethwisch, “Difração de Raios-X: Determinação de Estruturas Cristalinas,” in *Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução*, 8 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2015, pp. 63–67.
- [60] J. F. Shackelford, “Difração de raios x,” in *Ciência dos materiais*, 6 ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp. 69–73.
- [61] Shanuarbro, “Component parts of an X-ray Diffractometer,” *June, 11*, 2016. [Online]. Available: <http://xrd.co/2016/06/11/component-parts-x-ray-diffractometer/>. [Accessed: 01-Jan-2017].
- [62] F. Krumeich, “Bragg’s Law of Diffraction,” *February, 6*, 2015. [Online]. Available: <http://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm>.
- [63] P. A. Tipler and G. Mosca, “Corrente elétrica e circuitos de corrente contínua,” in *Física vol.2: Eletricidade e magnetismo, Ótica*, 5 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006, pp. 148–152.
- [64] L. J. van der PAUW, “A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes,” *Philips Res. Reports*, vol. 13, no. 1, pp. 1–9, 1958.
- [65] G. Rietveld *et al.*, “DC conductivity measurements in the van der pauw geometry,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 52, no. 2, pp. 449–453, Apr. 2003.
- [66] L. G. B. Machuno, A. B. Lima, R. R. Buso, R. M. F. Abdanur, E. C. Rangel, and R. V. Gelamo, “Desenvolvimento e avaliação de uma fonte DC de alta tensão para utilização em sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica,” *Matéria (Rio Janeiro)*, vol. 21, no. 2, pp. 492–500, Jun. 2016.
- [67] L. G. B. Machuno, A. R. Oliveira, R. H. Furlan, A. B. Lima, L. C. Morais, and R. V.

- Gelamo, "Multilayer Graphene Films Obtained by Dip Coating Technique," *Mater. Res.*, vol. 18, no. 4, pp. 775–780, Aug. 2015.
- [68] M. Behzadirad, M. Nami, A. K. Rishinaramagalam, D. F. Feezell, and T. Busani, "GaN nanowire tips for nanoscale atomic force microscopy," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 20, p. 20LT01, May 2017.
- [69] H. Al-Mumen, F. Rao, W. Li, and L. Dong, "Singular Sheet Etching of Graphene with Oxygen Plasma," *Nano-Micro Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 116–124, Apr. 2014.
- [70] Z. Bo *et al.*, "Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, p. 4684, May 2015.
- [71] X. Li, H. Wang, J. T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, and H. Dai, "Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 43, pp. 15939–15944, Nov. 2009.
- [72] S. Stankovich *et al.*, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, Jun. 2007.
- [73] S. Park *et al.*, "Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1593–1597, Apr. 2009.
- [74] G. P. Keeley, N. McEvoy, H. Nolan, M. Holzinger, S. Cosnier, and G. S. Duesberg, "Electroanalytical Sensing Properties of Pristine and Functionalized Multilayer Graphene," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 1807–1812, Mar. 2014.
- [75] D. Kim, V. Dhand, K. Rhee, and S.-J. Park, "Study on the Effect of Silanization and Improvement in the Tensile Behavior of Graphene-Chitosan-Composite," *Polymers (Basel)*, vol. 7, no. 3, pp. 527–551, Mar. 2015.
- [76] A. Yaya *et al.*, "Layered Nanomaterials-A Review," *Glob. J. Eng. Des. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 32–41, 2012.
- [77] R. V. Gelamo *et al.*, "Plasma-treated multilayer graphene: Synthesis and applications," in *2016 31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)*, 2016, pp. 1–4.
- [78] P. K. Kannan, R. V. Gelamo, H. Morgan, P. Suresh, and C. S. Rout, "The electrochemical 4-chlorophenol sensing properties of a plasma-treated multilayer graphene modified photolithography patterned platinum electrode," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 107, pp. 105920–105929, 2016.
- [79] R. T. Khare, R. V. Gelamo, M. A. More, D. J. Late, and C. S. Rout, "Enhanced field emission of plasma treated multilayer graphene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 12, p. 123503, Sep. 2015.