

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Instituto de Física

**NANOESTRUTURAS DE COBALTO ELETRODEPOSITADAS
SOBRE GRAFENO CVD: CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO
*IN E EX-SITU***

Vinícius Cappellano De Franco

Tese de Doutorado

Porto Alegre, julho de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Instituto de Física

**NANOESTRUTURAS DE COBALTO ELETRODEPOSITADAS
SOBRE GRAFENO CVD: CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO
*IN E EX-SITU***

Vinícius Cappellano De Franco

Tese realizada sob orientação do Prof. Dr. João Edgar Schmidt, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais, na área de Física de Materiais para as Tecnologias da Informação e da Energia.

Porto Alegre, julho de 2016.

AGRADECIMENTOS

* Meu agradecimento especial ao meu orientador, Professor João Edgar Schmidt, por ter me concedido a oportunidade de trabalhar no Laboratório de Magnetismo (LAM – IF – UFRGS), por sua amizade e por todas as proveitosas discussões que tivemos durante estes 5 anos de doutorado, que contribuíram, e muito, para a conclusão deste trabalho;

* Um agradecimento especial, também, aos meus pais Maria Ignez e Miguel, por seu apoio incondicional durante os cinco últimos anos da minha vida, tempo este que foi utilizado para o desenvolvimento de toda a pesquisa científica discutida nos 7 capítulos deste texto;

* Um agradecimento especial, também, a todos os meus amigos do Instituto de Física da UFRGS que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse concluído, seja com algumas sugestões para a realização das atividades, seja com a realização de algumas medições ou algumas produções de amostras, ou ainda simplesmente, com uma boa conversa para distração nos momentos de tensão: Jeaneth Corredor, Gustavo M. B. Castro (quando aqui esteve realizando seu pós-doutorado), Erildo Dorico, Anselmo Mariani Neto, Daniel Mendes e Sandro Giongo;

* Agradeço, também, ao Professor Carlos Costa e ao Evandro Martin Lanzoni, do Laboratório de Caracterização Superficial (LCS – LNNano), vinculado ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, em Campinas – SP, pela oportunidade de poder ter estado nas dependências de seu laboratório, adquirindo imagens (por SPM) importantes de amostras produzidas no LAM e, também, por terem proporcionado uma grande aprendizagem sobre assuntos relativos às várias técnicas de microscopia de força atômica;

* Não poderia deixar de agradecer, também, ao Professor Waldemar A. A. Macedo e ao Doutor Alexandre Cotta, ambos do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), de Belo Horizonte – MG, por terem realizado as medidas de XPS em duas amostras produzidas no LAM, de maneira bastante prestativa, em um momento bastante crítico da minha caminhada científica;

* A todos os colegas e professores do LAM, demais amigos e demais familiares!

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

FRANCO,V.C.; CASTRO, G.M.B.; CORREDOR, J.; MENDES, D.; SCHMIDT, J.E. In-situ magnetization measurements and ex-situ morphological analysis of electrodeposited cobalt onto CVD graphene/SiO₂/Si. (**Artigo encaminhado para publicação**). *Carbon Letters*, **2016**.

FRANCO,V.C.; CASTRO, G.M.B.; GIONGO,S.L.; MENDES, D.; CORREDOR, J.; SCHMIDT, J.E. Structural Characterization by SPM and In-Situ Magnetic Analysis of Cobalt Electrodeposited on Graphene CVD/SiO₂. In: *International Scanning Probe Microscopy Conference (ISPM)*, **2015**, Armação de Búzios. Program - ISPM RIO 2015, 2015. v. N° PT.. p. 1-2.

FRANCO,V.C.; CASTRO, G.M.B.; MENDES, D.; WEBER, R.; CORREDOR, J.; DORICO, E.; SCHMIDT, J.E. Magnetic Analysis of Electrodeposited Cobalt over Graphene CVD/SiO₂. In: *XIII Encontro da SBPMAT*, **2014**, João Pessoa. Anais - XIII SBPMAT. Rio de Janeiro: Editora da SBPMAT, 2014. p. P - C32-P - C32.

FRANCO,V.C.; ALMANSA, I.S.; CORREDOR, J.; DORICO, E.; SCHMIDT, J.E. Characterization of Cobalt Thin Films Electrodeposited on Graphene. In: *XXXVI Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics*, **2013**, Águas de Lindóia. Scientific Program. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2013. p. 449-1-449-1.

FRANCO,V.C.; ALMANSA, I.S.; DORICO,E.; CORREDOR, J.; BRANDT, A.; SCHMIDT, J.E. Análise do Processo de Eletrodeposição de Cobalto sobre Grafeno CVD sobre Vidro. In: *IX Escola Brasileira de Magnetismo*, **2013**, Vitória. Anais da IX EBM 2013. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2013. p. 104-1-104-1.

ALMANSA, I.S.; **FRANCO,V.C.;** DORICO, E.; SCHMIDT, J.E. Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto sobre Grafeno. In: *IX Escola Brasileira de Magnetismo*, **2013**, Vitória. Anais da IX EBM 2013. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2013. p. 99-1-99-1.

FRANCO,V.C.; ALMANSA, I.S.; HINRICHS, R.; DORICO, E.; GESHEV, J.P.; SCHMIDT, J.E. Análises Magnética e Estrutural de Filmes à Base de Si/SiO₂/Ni/Grafeno/Co/IrMn. In: *Mostra de Pós-Graduação do Instituto de Física*, **2012**, Porto Alegre. Livro de Resumos - Mostra PG 2012. Porto Alegre, 2012. p. 28-28.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XVIII
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT.....	XX
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1) INTRODUÇÃO.....	1
1.2) OBJETIVOS.....	4
Capítulo 2 – TEORIAS DA ELETRODEPOSIÇÃO.....	5
2.1) BREVE REVISÃO SOBRE ELETRODEPOSIÇÃO DE MATERIAIS EM SUBSTRATOS DE GRAFENO.....	5
2.2) ELETRODEPOSIÇÃO: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	10
2.2.1) Princípios básicos e mecanismos da eletrodeposição.....	10
2.2.2) Regimes de deposição.....	13
2.2.3) Interface eletrodo – solução.....	14
2.2.4) Formação do hidrogênio.....	15
2.2.5) Voltametria.....	16
2.2.6) Tipos de eletrodeposição.....	17
2.2.6.1) Eletrodeposição potenciostática.....	17
2.2.6.2) Eletrodeposição galvanostática.....	18
2.2.6.3) Eletrodeposição pulsada.....	19
2.2.7) Determinação da espessura do material eletrodepositado por <i>stripping</i>	19
2.2.8) Fatores que influenciam na eletrodeposição.....	21
Capítulo 3 – GRAFENO: PROPRIEDADES E ASPECTOS ELEMENTARES.....	22
3.1) GRAFENO: ASPECTOS ELEMENTARES.....	22
3.2) GRAFENO MONOCAMADA: APROXIMAÇÃO <i>TIGHT BINDING</i>	23
3.3) MASSA CÍCLOTRON E DENSIDADE DE ESTADOS.....	27
3.4) MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO GRAFENO.....	29
3.4.1) Micro esfoliação mecânica.....	29
3.4.2) Decomposição térmica de carbetos.....	30
3.4.3) Deposição química na fase de vapor (CVD).....	31
3.4.3.1) Síntese de grafeno CVD em níquel.....	32
3.4.3.2) Síntese de grafeno CVD em cobre.....	34
3.4.3.3) Transferência de filmes de grafeno CVD para substratos isolantes.....	36

Capítulo 4 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	40
4.1) SISTEMA PARA PRODUÇÃO DE AMOSTRAS E MEDIDAS MAGNÉTICAS.	40
4.1.1) Magnetômetro de gradiente de força alternado (AGFM)	41
4.1.2) AGFM <i>In-situ</i> / EC – AGFM.....	43
4.2) ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	45
4.2.1) Bandas D e G em estruturas de carbono.....	47
4.2.2) Espectro Raman do grafeno.....	48
4.3) ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS X (XPS).....	50
4.4) MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (SPM).....	54
4.4.1) Microscopia de força atômica (AFM).....	54
4.4.1.1) AFM modo contato.....	55
4.4.1.2) AFM modo intermitente / <i>tapping</i> (AFM – TM).....	56
4.4.1.3) AFM modo não-contato.(AFM – NC).....	57
4.4.2) <i>Kelvin probe force microscopy</i> (KPFM).....	58
4.4.3) <i>Scanning capacitance microscopy</i> (SCM).....	60
Capítulo 5 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO GRAFENO CVD/SiO₂/Si.....	62
5.1) CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO GRAFENO CVD/SiO ₂	62
5.1.1) Procedimento de limpeza do grafeno.....	62
5.1.2) Espectro Raman.....	68
5.1.3) Microscopia de varredura por sonda.....	73
5.2) CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DO GRAFENO CVD/SiO ₂	78
5.3) ESTUDO ELETROQUÍMICO: GRAFENO CVD/SiO ₂ COMO ELETRODO DE TRABALHO.....	83
Capítulo 6 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE COBALTO/GRAFENO CVD/SiO₂/Si.....	86
6.1) CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DO COBALTO/GRAFENO CVD/SiO ₂ – CONFIGURAÇÃO PARALELA DE CAMPO APLICADO.....	86
6.2) ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CO/GRAFENO CVD <i>IN-SITU</i> E EM TEMPO REAL.....	94
6.2.1) Curvas M x t _{DEP} e cronoamperometria – Grafeno CVD/SiO ₂ /Si.....	94
6.2.2) Curvas M x t _{DEP} e cronoamperometria – Grafeno CVD/cobre.....	99
6.2.3) Curvas M x t _{DEP} e cronoamperometria – Ouro/silício(100).....	103
6.2.4) Curvas M x t _{DEP} e cronoamperometria – Cobre eletrolítico policristalino.....	107
6.3) ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE COBALTO/GRAFENO CVD/SiO ₂ /Si POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X.....	111
6.4) ANÁLISE DAS DISSOLUÇÕES DO COBALTO ELETRODEPOSITADO SOBRE GRAFENO CVD/SiO ₂ /Si ATRAVÉS DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA.....	118

Capítulo 7 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE COBALTO/GRAFENO CVD/SiO₂/Si POR SPM.....	122
7.1) CARACTERIZAÇÃO POR SPM DA AMOSTRA COBALTO(10s)/GRAFENO CVD/SiO ₂ /Si.....	122
7.2) CARACTERIZAÇÃO POR SPM DA AMOSTRA COBALTO(20s)/GRAFENO CVD/SiO ₂ /Si.....	128
7.3) CARACTERIZAÇÃO POR SPM DA AMOSTRA COBALTO(30s)/GRAFENO CVD/SiO ₂ /Si.....	133
7.4) CARACTERIZAÇÃO POR SPM DA AMOSTRA COBALTO(100s)/GRAFENO CVD/SiO ₂ /Si.....	139
Capítulo 8 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	145
8.1) CONCLUSÕES.....	145
8.2) PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	149

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. (a) Transparência do grafeno sobre vidro e dos nanotubos de ZnO crescidos sobre o mesmo grafeno; (b) imagem FESEM da “floresta” de nanotubos de ZnO com suas dimensões [26].....	6
Figura 2.2. (a) Difração de raios X dos nanotubos de ZnO crescidos em grafeno sobre vidro; (b) espectroscopia de transmitância óptica realizada no grafeno sobre vidro (G/G) e nos nanotubos de ZnO sobre G/G. [26].....	7
Figura 2.3. Imagem dos nanotubos de ZnO eletrodepositados em grafeno sobre vidro, obtidas por FESEM, durante (a) 120, (b) 130 e (c) 160min [26].....	7
Figura 2.4. (a) Imagem do grafeno CVD/cobre, obtida microscopia óptica; esquema ilustrativo da secção transversal dos substratos (b) grafeno CVD/cobre e (c) grafeno CVD/SiO ₂ /Si [27].....	8
Figura 2.5. (a) Imagem das nanopartículas de ouro eletrodepositadas sobre grafeno CVD/SiO ₂ /Si, obtidas por EF-SEM; (b) resultado da espectroscopia por energia dispersiva de raios X adquirida da amostra Au/grafeno CVD/SiO ₂ /Si e (c) imagem obtida do Au/grafeno CVD/SiO ₂ /Si por AFM [27].....	9
Figura 2.6. Arranjo experimental empregado na produção de filmes finos por eletrodeposição [15].....	11
Figura 2.7. Esquema representativo dos processos envolvidos na incorporação de íons metálicos à superfície do eletrodo por eletrodeposição [16].....	11
Figura 2.8. Na parte superior, tem-se a distribuição de cargas na interface metal/solução e na parte inferior, a variação da ddp em função da distância da superfície do eletrodo ao plano de Helmholtz [36].....	15
Figura 2.9. Voltamograma com seus elementos fundamentais: região de redução/catódica ou de deposição, região de dissolução ou anódica e região de evolução do hidrogênio.....	17
Figura 2.10. Curva representativa das alterações na corrente em deposições potencioestáticas.....	18
Figura 2.11. Esquema de formas de ondas e polaridades que podem ser utilizadas na eletrodeposição pulsada. Os semiciclos de amplitude negativa correspondem aos intervalos de tempo de redução; os de amplitude positiva correspondem aos intervalos de tempo de oxidação. O eixo vertical pode estar ajustado para medir tensão ou densidade de corrente elétrica [10].....	19
Figura 2.12. Curva I x t durante um processo de voltametria cíclica. Correntes com valores negativos aparecem ao aplicar-se um determinado potencial de deposição, enquanto que valores positivos de corrente ocorrem em potenciais de dissolução do íon depositado.....	20

Figura 3.1. Estrutura “favo de mel” e sua primeira zona de Brillouin. À esquerda: estrutura da rede do grafeno, constituída de duas sub-redes triangulares interpenetradas (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede e δ_i , para $i = 1, 2$ e 3 , são vetores que ligam os átomos de uma sub-rede aos seus primeiros vizinhos da outra sub-rede). À direita: primeira zona de Brillouin, sendo \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 os vetores da rede recíproca. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' [44].....	23
Figura 3.2. (a) Geometria do grafeno; (b) configuração espacial dos orbitais eletrônicos do grafeno e (c) correspondente diagrama de bandas [47].....	23
Figura 3.3. Estrutura de bandas de energia na rede do grafeno. À esquerda: espectro de energia para valores finitos de t e t' . À direita: ampliação em torno de um dos pontos onde as bandas se tocam mostra o espectro cônico linear sem <i>gap</i> em torno dessa região [44].....	26
Figura 3.4: Massa cíclotron de portadores de carga no grafeno em função da densidade de estados n . Valores positivos e negativos de n correspondem a elétrons e lacunas, respectivamente. Os círculos azuis e vermelhos são os dados experimentais e m_0 é a massa do elétron livre [52].....	28
Figura 3.5. (Esquerda) Processo de clivagem micromecânica. Um <i>flake</i> espesso de grafite é clivado em (a) e afinado por múltiplas clivagens em (b), utilizando uma fita adesiva. A última clivagem ocorre sobre o substrato em (c), deixando uma amostra ultrafina de grafite sobre sua superfície (d) [61]. (Direita) Monocamada de grafeno produzida por esfoliação mecânica e aderida sobre um substrato de Si/SiO ₂ [57].....	30
Figura 3.6. Controlando as dimensões dos domínios do grafeno crescidos por CVD. Efeitos da temperatura, do fluxo de metano e da pressão parcial do gás. Barra da escala: 10 μ m [72].....	32
Figura 3.7. Figura esquemática (a) do substrato de níquel(111) e (d) do substrato de níquel policristalino; microscopia óptica do grafeno crescido por CVD (b) sobre níquel (111) e (e) sobre níquel policristalino; espectroscopia micro-Raman do grafeno crescido por CVD (c) sobre níquel(111) e (f) sobre níquel policristalino [73].....	34
Figura 3.8. Ilustração esquemática dos três principais estágios do crescimento de grafeno em cobre por CVD: (a) folha de cobre com óxido nativo; (b) exposição da folha de cobre à atmosfera de H ₂ /CH ₄ a 1000°C, que conduz à nucleação de ilhas de grafeno; (c) crescimento e coalescimento das ilhas de grafeno com diferentes orientações da rede [81].....	35
Figura 3.9. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do grafeno em cobre, crescido por CVD em diferentes tempos: (a) 1 minuto; (b) 2,5 minutos; (c) 10 minutos [70,81]. Em (a), tem-se no detalhe em azul, um possível sítio de nucleação de grafeno, e em branco um grão de grafeno. Em (b), pode-se verificar no interior da elipse laranja, o detalhe de uma região livre de domínios de grafeno, que ainda não se juntaram devido ao tempo insuficiente para fazer o recobrimento total da superfície. Já em (c) tem-se os detalhes dos degraus gerados no cobre durante o tratamento térmico, bem como as ranhuras e alguns domínios (em azul) de bicamadas de grafeno.....	35

Figura 3.10. Diagrama esquemático do processo de transferência do grafeno crescido por CVD sobre cobre para um substrato arbitrário: (a) grafeno crescido sobre cobre; (b) cobertura do grafeno CVD com polimethylmetacrilato (PMMA) já imerso numa solução responsável pela dissolução do cobre; (c) cobre já totalmente dissolvido, fazendo com que o filme de grafeno/PMMA fique separado do novo substrato por uma lâmina de água deionizada; (d) Grafeno CVD já aderido ao novo substrato e com o PMMA já dissolvido por banhos em acetona aquecida [70].....	37
Figura 3.11. Grafeno crescido por CVD sobre cobre e transferido para os seguintes substratos: (a) SiO ₂ /Si; (b) vidro; (c, d, e) polietileno [70,81].....	38
Figura 3.12. Imagens obtidas por microscopia óptica do grafeno transferido para o SiO ₂ /Si a partir (a) do níquel como catalisador e (b) do cobre como catalisador. Espectro Raman coletado do grafeno sintetizado usando (c) o níquel como catalisador e (d) o cobre como catalisador [70,81].....	39
Figura 4.1. Magnetômetro de gradiente de força alternado (AGFM): (a) diagrama esquemático; (b) detalhe do eletroímã utilizado; (c) a estrutura como um todo, com detalhe em azul da bancada anti-vibração.....	42
Figura 4.2. (a) AGFM <i>in-situ</i> com todos os eletrodos conectados, bem como o sistema de purga da solução eletrolítica; (b) célula de eletrodeposição e posicionamento do contra eletrodo de platina para realização de medidas magnéticas com campo paralelo e perpendicular à amostra; (c) detalhe do eletroímã utilizado e do local em que a célula eletrolítica deve ser colocada.....	44
Figura 4.3. (a) AGFM <i>in-situ</i> ; (b) Curvas que podem ser obtidas com um AGFM <i>in-situ</i> : (i) magnetização da amostra; (ii) potencial aplicado e (iii) corrente eletroquímica em função do tempo ou da espessura. No destaque, um exemplo de obtenção de curva de histerese ao final do processo de deposição [15].....	45
Figura 4.4. Espectros Raman típicos de grafite, nanotubos de carbono condutores metálicos de parede simples (SWCNT), nanotubos de carbono semicondutores de parede simples (SWCNT), além de carbonos amorfos com baixo e alto teor de ligações sp ³ [91,93].....	47
Figura 4.5. Espectro Raman para amostras com 1, 2, 3 e 4 camadas de grafeno sobre Si/SiO ₂ e para uma amostra de grafite HOPG [97].....	49
Figura 4.6. (a) e (b): evolução da banda G como função do número de camadas. (c) e (d): evolução da banda 2D com o número de camadas de grafeno. Excitações de 514 e 633nm [91].....	49
Figura 4.7. Diagrama esquemático do processo de fotoemissão, ilustrando a fotoionização de um átomo pela absorção de um fóton de raio-X com energia $h\nu$, e a emissão de um fotoelétron com energia cinética E_k [98].....	51
Figura 4.8. Gráfico do livre caminho médio inelástico de um elétron em função da energia cinética. Em linha tracejada, tem-se a denominada curva universal, devido ao semelhante comportamento do livre caminho médio para diferentes materiais sólidos....	52

Figura 4.9. Esquemática de um equipamento XPS [102].....	53
Figura 4.10. Esquemática do sistema óptico para a detecção da deflexão do cantilever [104].....	54
Figura 4.11. Esquemática do sistema óptico para a detecção da deflexão do cantilever no AFM – modo contato [105].....	55
Figura 4.12. Esquemática do sistema óptico para a detecção da deflexão do cantilever no AFM – modo <i>tapping</i> [107].....	56
Figura 4.13. Deflexão do <i>cantilever</i> : em (a), o aparelho é operado na região atrativa, no método não-contato; em (b), a operação é na região repulsiva, no modo contato [106].....	57
Figura 4.14. (a) Imagem topográfica e (b) de potencial elétrico de fibras de celulose de eucalipto [110]; (c) Imagem topográfica e (d) de potencial elétrico do grafeno crescido por CVD e transferido para o substrato de Si/SiO ₂ [112].....	59
Figura 4.15. (a) Imagem topográfica e (b) de capacitância do grafeno crescido por CVD e transferido para o substrato de Si/SiO ₂ [112].....	61
Figura 5.1 Imagem obtida por microscopia de força atômica (modo <i>tapping</i>) da superfície do grafeno CVD/Si/SiO ₂ antes do procedimento padrão de limpeza para retirada de resíduos de PMMA. Os pontos brancos correspondem às impurezas a serem eliminadas. Área de varredura: 10µm x 10µm.....	64
Figura 5.2. Imagem obtida por microscopia de força atômica (modo <i>tapping</i>) da superfície do grafeno CVD/Si/SiO ₂ após dois procedimentos padrão de limpeza para retirada de resíduos de PMMA. Ocorreu redução na quantidade de pontos brancos na superfície. Área de varredura: 10µm x 10µm.....	64
Figura 5.3. Imagem obtida por microscopia de força atômica (modo <i>tapping</i>) da superfície do grafeno CVD/Si/SiO ₂ após quatro procedimentos padrão de limpeza para retirada de resíduos de PMMA. Ocorreu uma pequena redução na quantidade de resíduos quando comparado com a quantidade ilustrada na figura 5.2. Porém, as impurezas maiores (indicadas pelas setas) não são removidas por completo. Área de varredura: 10µm x 10µm.....	65
Figura 5.4. Imagem obtida por microscopia óptica da superfície do grafeno CVD/Si/SiO ₂ , sem limpeza, na região de borda grafeno CVD/SiO ₂ . Não foi realizado o procedimento de limpeza e a ampliação foi de 500 vezes.....	66
Figura 5.5. Imagem obtida por microscopia óptica com ampliação de 500 vezes, da superfície do grafeno CVD/Si/SiO ₂ após 2 procedimentos de limpeza consecutivos. Percebe-se facilmente na imagem os defeitos estruturais gerados na produção e na transferência do grafeno CVD.....	66

Figura 5.6. Imagem obtida por microscopia óptica com ampliação de 500 vezes, da superfície do grafeno CVD/Si/SiO ₂ após 4 procedimentos de limpeza consecutivos. Nota-se na imagem além dos defeitos estruturais gerados na produção e na transferência do grafeno CVD, uma forte redução na quantidade de pontos marrons em comparação com a imagem ilustrada em 5.4.....	67
Figura 5.7. Pontos da superfície do grafeno CVD em que os espectros Raman foram adquiridos.....	68
Figura 5.8. Espectros Raman de 14 dos 17 pontos analisados em que se obteve característica de monocamadas de grafeno.....	70
Figura 5.9. Espectro Raman obtido da região 13 do substrato, região está sem grafeno.	70
Figura 5.10. Espectro Raman do silício, obtido do <i>RRUFF Project</i> [117], para comparação com o espectro obtido experimentalmente e ilustrado em 5.9.....	71
Figura 5.11. (a) Espectro Raman obtido na região 12 do grafeno CVD, exatamente sobre a impureza alaranjada, que, em princípio, caracteriza-se por ser um resíduo de cobre remanescente do processo de transferência; (b) Espectro Raman obtido em seis regiões diferentes de um grafeno CVD/cobre, produzido pela <i>Graphenea</i> [®] . Na comparação, os espectros ilustrados em (a) e em (b) são semelhantes, indicando a presença de cobre sobre o grafeno em ambos os casos.....	72
Figura 5.12. Espectro Raman obtido da região 6 do substrato, região provavelmente coberta por uma bicamada de grafeno.....	73
Figura 5.13. Microscópio de varredura por sonda utilizado para a aquisição das imagens em modo não-contato, KPFM e SCM. No detalhe, o sistema de controle da umidade relativa do ar no interior da caixa acrílica que envolve o microscópio (LCS – LNNano – CNPEM).....	74
Figura 5.14 (a) Morfologia do grafeno CVD/Si/SiO ₂ , obtida por AFM – NC, numa área de varredura de 30µm x 30µm; (b) Perfil topográfico do mesmo grafeno CVD, na orientação da linha AB.....	75
Figura 5.15 (a) Morfologia do grafeno crescido por CVD sobre cobre e transferido para o dióxido de silício utilizando-se o PMMA, em trabalho publicado em periódico da American Chemical Society (2010) [119]; (b) Morfologia do grafeno crescido por CVD sobre cobre e transferido para o dióxido de silício utilizando-se o PMMA, em outro trabalho, porém publicado em periódico do Nature Publishing Group (2010) [120].....	76
Figura 5.16 (a) Mapeamento de potencial elétrico na superfície do grafeno CVD/Si/SiO ₂ , obtida por KPFM (30µm x 30µm); (b) Variação de potencial, em perfil, na orientação da linha AB.....	77
Figura 5.17. Haste do AGFM <i>in-situ</i> para realização de eletrodepósitos e de medidas magnéticas na configuração perpendicular.....	78

Figura 5.18. Curvas MxH características de materiais diamagnéticos: (a) lamínula de vidro da haste do AGFM; (b) lamínula de vidro com graxa de silicone.....	79
Figura 5.19. Curvas MxH características de materiais diamagnéticos: (a) lamínula de vidro da haste do AGFM com verniz isolante (esmalte de unha); (b) lamínula de vidro com tinta condutiva de prata.....	80
Figura 5.20. Substrato de grafeno CVD/Si/SiO ₂ sobre a lamínula de vidro da haste do AGFM: o contato elétrico de tinta prata deverá estar fora da região das bobinas de gradiente de campo magnético. Deverá ser feito a aproximadamente 12mm da base da lamínula. No detalhe, pode-se verificar o fio que conecta o substrato ao eletrodo de trabalho do potenciostato.....	81
Figura 5.21. Curvas MxH características de materiais diamagnéticos: (a) lamínula de vidro da haste do AGFM + graxa de silicone + grafeno CVD/Si/SiO ₂ ; (b) lamínula de vidro da haste do AGFM + graxa de silicone + grafeno CVD/Si/SiO ₂ + tinta condutiva de prata.....	82
Figura 5.22. Curva MxH do sistema lamínula de vidro da haste do AGFM + graxa de silicone + grafeno CVD/Si/SiO ₂ + tinta condutiva de prata + verniz isolante.....	82
Figura 5.23. Voltametria cíclica obtida para o grafeno CVD/Si/SiO ₂ quando imerso em solução de base com pH ≈ 3,5, em varredura de 0 a -1,4V, a uma taxa de 10mV/s....	84
Figura 5.24. Voltametria cíclica obtida para o grafeno CVD/Si/SiO ₂ quando imerso em solução de sulfato de cobalto com pH ≈ 3,5, em varredura de 0 a -1,4V, a uma taxa de 10mV/s.....	84
Figura 5.25. Curva de densidade de corrente em função do tempo de procedimento eletroquímico, obtida para o grafeno CVD/Si/SiO ₂ quando imerso em solução de sulfato de cobalto com pH ≈ 3,5, em varredura a uma taxa de 10mV/s.....	85
Figura 6.1. (a) Varredura de frequências para determinação da frequência de ressonância do sistema; (b) Curva MxH adquirida do grafeno CVD/SiO ₂ /Si no interior da solução eletrolítica, já com contato elétrico feito e com máscara de verniz produzida.....	87
Figura 6.2. (coluna da esquerda) Curvas MxH obtidas imediatamente após os eletrodepósitos de cobalto em diferentes intervalos de tempo; (coluna da direita) Curvas MxH obtidas após a dissolução do cobalto eletrodepositado.....	87
Figura 6.3. Sinal elétrico proporcional à magnetização, medida em H = 4kOe (M _{MAX}) das amostras de cobalto/grafeno CVD (a) após os eletrodepósitos de cobalto e (b) após as dissoluções do cobalto eletrodepositado.....	92
Figura 6.4. Variações no campo coercivo (H _C) das amostras de cobalto/grafeno CVD produzidas e do sinal elétrico proporcional à magnetização remanente (M _R) das mesmas amostras em função dos intervalos de tempo de depósito de cobalto.....	93

Figura 6.5. Curvas MxH , num mesmo sistema de eixos cartesianos, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , após cada um dos eletrodepósitos de cobalto realizados sobre o grafeno CVD.....	93
Figura 6.6. Curvas Mxt_{DEP} e de cronoamperometria, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD ($V_{DEP} = -1,06V$).....	95
Figura 6.7. Curvas Mxt_{DEP} e de cronoamperometria, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD ($V_{DEP} = -1,10V$).....	96
Figura 6.8. Curvas Mxt_{DEP} e de cronoamperometria, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD ($V_{DEP} = -1,15V$).....	96
Figura 6.9. Curvas Mxt_{DEP} , obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante eletrodepósitos potenciostáticos de cobalto durante 120s, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD em três potenciais de deposição diferentes: -1,06, -1,10 e -1,15V.	97
Figura 6.10. Curvas Mxt_{DEP} , obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante eletrodepósitos potenciostáticos de cobalto durante 120s, com campo aplicado (700Oe) paralelamente e perpendicularmente ao substrato, realizados sobre o grafeno CVD no potencial de -1,06V.....	98
Figura 6.11. Curvas Mxt_{DEP} e de cronoamperometria, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD ($V_{DEP} = -1,06V$).....	99
Figura 6.12. Voltametria cíclica obtida para o grafeno CVD/cobre quando imerso em solução de sulfato de cobalto com $pH \approx 3,5$, em varredura de 0 a -1,5V, a uma taxa de 10mV/s.....	100
Figura 6.13. Curvas Mxt_{DEP} e de cronoamperometria, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD/cobre ($V_{DEP} = -0,95V$).....	101
Figura 6.14. Curvas Mxt_{DEP} e de cronoamperometria, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD/cobre ($V_{DEP} = -1,06V$).....	102
Figura 6.15. Curvas Mxt_{DEP} , obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante eletrodepósitos potenciostáticos de cobalto durante 120s, com campo aplicado (700Oe) paralelamente ao substrato, realizados sobre o grafeno CVD/SiO ₂ /Si no potencial -1,06V, e sobre o grafeno CVD/cobre, nos potenciais -1,06V e -0,95V.....	102
Figura 6.16. Voltametria cíclica obtida para o ouro/silício(100) quando imerso em solução de sulfato de cobalto com $pH \approx 3,5$, em varredura de 0 a -1,5V, a uma taxa de 10mV/s.....	104

Figura 6.17. Curvas $M_{xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre ouro/silício(100) ($V_{DEP} = -0,85V$).....	105
Figura 6.18. Curvas $M_{xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre ouro/silício(100) ($V_{DEP} = -1,06V$).....	105
Figura 6.19. Curvas $M_{xt_{DEP}}$, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante eletrodepósitos potenciostáticos de cobalto durante 120s, com campo aplicado (700Oe) paralelamente ao substrato, realizados sobre o grafeno CVD/SiO ₂ /Si no potencial -1,06V, e sobre o ouro/silício(100), nos potenciais -1,06V e -0,85V.....	106
Figura 6.20. Difratoograma realizado em geometria de Bragg-Brentano no substrato de cobre após o procedimento de limpeza.....	107
Figura 6.21. Voltametria cíclica obtida para o cobre policristalino quando imerso em solução de sulfato de cobalto com pH $\approx 3,5$, em varredura de 0 a -1,5V, a uma taxa de 10mV/s.....	108
Figura 6.22. Curvas $M_{xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre cobre policristalino ($V_{DEP} = -0,8V$).....	110
Figura 6.23. Curvas $M_{xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre cobre policristalino ($V_{DEP} = -1,0V$).....	110
Figura 6.24. Curvas $M_{xt_{DEP}}$, obtidas de maneira <i>in-situ</i> , durante eletrodepósitos potenciostáticos de cobalto durante 120s, com campo aplicado (700Oe) paralelamente ao substrato, realizados sobre o grafeno CVD/SiO ₂ /Si no potencial -1,06V, e sobre o cobre policristalino, nos potenciais -0,8V e -1,0V.....	111
Figura 6.25. Espectro amplo obtido da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si, através da análise por XPS.....	112
Figura 6.26. Espectro amplo obtido da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si, através da análise por XPS.....	113
Figura 6.27. Espectros de alta resolução (a) do cobalto 2p e (b) do carbono 1s obtidos da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si, através da análise por XPS.....	113
Figura 6.28. Espectros de alta resolução (a) do cobalto 2p e (b) do carbono 1s obtidos da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si, através da análise por XPS.....	114
Figura 6.29. Comparação entre os espectros de alta resolução obtidos por XPS na região de C1s: (coluna da esquerda) publicados em [124] para (a) grafeno CVD sobre cobre; (b) grafeno CVD transferido para o SiO ₂ /Si, após remoção do PMMA com acetona aquecida; (c) grafeno CVD transferido para o SiO ₂ /Si após um tratamento	

térmico a 300°C em ultra alto vácuo durante 3 horas; (coluna da direita) obtidos neste trabalho e ilustrados nas figuras 6.27(b) e 6.28(b).....	117
Figura 6.30. Curvas de polarização anódica relativas às dissoluções dos eletrodepósitos de cobalto (a) de 2 a 20s e (b) de 30 a 100s.....	119
Figura 6.31. Carga elétrica associada à dissolução do cobalto eletrodepositado sobre o grafeno CVD/SiO ₂ /Si para 5 intervalos de tempo de depósitos diferentes: 30, 50, 70, 80 e 100s.....	120
Figura 6.32. (a) Sinais elétricos proporcionais à magnetização máxima após as dissoluções (M_{MAX}^{AD}), medidas em 4kOe para cada uma das amostras produzidas <i>in-situ</i> ; (b) valores da taxa entre o sinal elétrico proporcional à magnetização máxima obtida em 4kOe de cada uma das amostras após a dissolução e o sinal elétrico proporcional à magnetização medida na saturação, imediatamente após o procedimento de deposição do cobalto (M_{MAX}^{AD} / M_{SAT}).....	121
Figura 7.1. Amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) perfil topográfico de duas regiões da superfície da amostra; (c) morfologia ilustrada em 3D da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si.....	123
Figura 7.2. Análise KPFM da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 2D); (b) perfil do potencial elétrico sobre entre os pontos A e B; (c) mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 3D).....	126
Figura 7.3. Análise SCM da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) mapeamento elétrico superficial (imagem 2D); (b) perfil entre os pontos A e B; (c) mapeamento elétrico superficial (imagem 3D).....	127
Figura 7.4. Amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) mapeamento do potencial elétrico superficial obtido pela técnica KPFM; (c) mapeamento elétrico superficial obtido pela técnica SCM.....	128
Figura 7.5. Amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) perfil topográfico de duas regiões da superfície da amostra; (c) morfologia ilustrada em 3D da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si.....	129
Figura 7.6. Análise KPFM da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 2D); (b) perfil do potencial elétrico sobre entre os pontos A e B; (c) mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 3D).....	131
Figura 7.7. Análise SCM da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) mapeamento elétrico superficial (imagem 2D); (b) perfil entre os pontos A e B; (c) mapeamento elétrico superficial (imagem 3D).....	132

Figura 7.8. Amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) mapeamento do potencial elétrico superficial obtido pela técnica KPFM; (c) mapeamento elétrico superficial obtido pela técnica SCM.....	133
Figura 7.9. Amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) perfil topográfico de duas regiões da superfície da amostra; (c) morfologia ilustrada em 3D da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si.....	135
Figura 7.10. Análise KPFM da superfície da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 2D); (b) mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 3D).....	136
Figura 7.11. Análise SCM da superfície da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) mapeamento elétrico superficial (imagem 2D); (b) perfil entre os pontos A e B; (c) mapeamento elétrico superficial (imagem 3D).....	137
Figura 7.12. Amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) mapeamento do potencial elétrico superficial obtido pela técnica KPFM; (c) mapeamento elétrico superficial obtido pela técnica SCM.....	138
Figura 7.13. Amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica - modo não contato; (b) perfil topográfico de duas regiões da superfície da amostra; (c) morfologia ilustrada em 3D da amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si.....	140
Figura 7.14. Análise KPFM da superfície da amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 2D); (b) perfil do potencial elétrico sobre entre os pontos A e B; (c) mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 3D).....	142
Figura 7.15. Análise SCM da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) mapeamento elétrico superficial (imagem 2D); (b) perfil entre os pontos A e B; (c) mapeamento elétrico superficial (imagem 3D).....	143
Figura 7.16. Amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) mapeamento do potencial elétrico superficial obtido pela técnica KPFM; (c) mapeamento elétrico superficial obtido pela técnica SCM.....	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Potenciais padrões / <i>standards</i> dos pares redox [15,36].....	13
Tabela 2.2. Rede de Bravais, parâmetro de rede, densidade atômica superficial e densidade de carga elétrica superficial equivalente a uma monocamada atômica para Fe, Ni, Co e Cu [15].....	21
Tabela 5.1. Parâmetros utilizados na aquisição dos espectros Raman.....	68
Tabela 6.1. Padrões de difração de raios X do cobre [123].....	108
Tabela 6.2. Energias de ligação, referências para as análises por XPS.....	112
Tabela 6.3. Análise quantitativa do espectro amplo de XPS obtido do cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si.....	115
Tabela 6.4. Análise quantitativa do espectro amplo de XPS obtido do cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si.....	115
Tabela 6.5. Análise quantitativa do espectro de alta resolução de XPS obtido do cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si.....	115
Tabela 6.6. Análise quantitativa do espectro de alta resolução de XPS obtido do cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO ₂ /Si.....	116

RESUMO

Neste estudo, foram realizados eletrodepósitos potenciostáticos de cobalto sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si em diferentes intervalos de tempo, utilizando-se uma solução aquosa 5mM de CoSO₄ com pH $\approx 3,5 \pm 0,1$, num potencial de deposição de -1,06V. Durante as eletrodeposições, análises magnéticas *in-situ* das amostras foram realizadas, utilizando-se um magnetômetro de gradiente de força alternado (AGFM) com uma célula de eletrodeposição acoplada entre os seus polos. Os resultados das análises magnéticas *in-situ* indicaram que os eletrodepósitos de cobalto ocorridos em intervalos de tempo inferiores a 20 segundos, aproximadamente, apresentavam comportamento antiferromagnético, enquanto que os eletrodepósitos ocorridos em intervalos de tempo acima dos 20 segundos, apresentavam comportamento ferromagnético. Para se verificar os possíveis motivos da mudança de comportamento antiferromagnético das amostras produzidas *in-situ*, realizou-se uma análise do sinal elétrico proporcional à magnetização do cobalto eletrodepositado em função do tempo de deposição, adquirida em tempo real. O resultado indicou a formação de um “platô” na medida da magnetização entre 2 e 28 segundos, enquanto que após este tempo, o sinal da magnetização apresentava um comportamento praticamente linear de aumento com o aumento no tempo de depósito, indicando, claramente, a presença de dois materiais magnéticos diferentes, um à base de cobalto oxidado (Co₂O₃, verificado por XPS) – antiferromagnético – e outro à base de cobalto metálico – ferromagnético. Os estudos realizados indicaram que a oxidação dos primeiros depósitos de cobalto sobre o grafeno, que ocorrem sob a forma de nanopartículas, advém da interação destas nanopartículas com o oxigênio presente previamente na superfície do grafeno CVD. Caracterizações morfológicas e elétricas *ex-situ*, por SPM, foram realizadas em algumas amostras cobalto/grafeno CVD/Si/SiO₂ ($t_{DEP} = 10, 20, 30$ e $100s$). Estas caracterizações indicaram que as amostras produzidas em 10 e 20s apresentavam crescimento de nanopartículas de cobalto preferencialmente nas rugosidades e em regiões próximas a defeitos estruturais do grafeno CVD, enquanto que para os depósitos mais longos, pode-se perceber um crescimento de cobalto sobre a superfície do grafeno CVD de maneira não-homogênea e, posteriormente, algumas regiões com saliências de material magnético mais elevadas do que outras.

ABSTRACT

In this study, cobalt was electrodeposited onto CVD graphene/SiO₂/Si substrates during different time intervals, at $V_{\text{DEP}} = -1,06\text{V}$, using an electrolyte solution contained a low concentration of cobalt sulfate (5mM CoSO₄) with $\text{pH} = 3.5 \pm 0.1$. During and after electrodeposition, *in-situ* magnetic measurements were performed using an Alternating Gradient Force Magnetometer (AGFM) with an electrodeposition cell coupled between its poles. The *in-situ* magnetic analysis results indicated that the cobalt electrodeposits occurred at time intervals below 20 seconds showed antiferromagnetic behavior, while the cobalt electrodeposits occurred at time intervals above 20 seconds showed ferromagnetic behavior. In order to check the possible reasons for the antiferromagnetic change behavior of the samples produced by *in-situ* electrodeposition, a magnetization *versus* cobalt deposition time analysis was acquired in real time. The results indicated a step formation at magnetization measurement between 2 and 28 seconds, whereas after 28s, the magnetization signal showed a linear increasing with the deposit time increase, clearly indicating the presence of two different kind of magnetic materials, cobalt oxide (Co₂O₃, verified by XPS) – antiferromagnetic – and metallic cobalt – ferromagnetic. The studies showed that the oxidation of first cobalt deposits onto CVD graphene, which occur at nanoparticles form, arises from the interaction of these nanoparticles with oxygen present on the CVD graphene surface. Some *ex-situ* morphological and electrical characterizations were performed in some cobalt/CVD graphene/SiO₂/Si samples ($t_{\text{DEP}} = 10, 20, 30$ and 100s) by SPM. The morphological/electrical analysis of cobalt electrodeposits on CVD graphene/SiO₂/Si indicated that the magnetic material deposits occur preferentially on wrinkles and grain boundaries. For longer deposits, we can see a non-homogeneous cobalt growth and thereafter some regions with higher cobalt protrusions than others.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo, em 1.1, será feito um relato sobre a evolução dos estudos realizados sobre eletrodeposição de materiais sobre diferentes tipos de substratos, com um foco mais específico nos estudos sobre eletrodepósitos em substratos à base de carbono. Em 1.2, tem-se uma breve explanação sobre os principais objetivos deste trabalho.

1.1) INTRODUÇÃO

A partir da década de 80, as pesquisas na área de Física e Ciências dos Materiais têm avançado muito no campo da nanotecnologia, campo este em que os materiais desenvolvidos alcançam a escala de dimensões nanométricas (geralmente inferiores a 100nm). As propriedades físicas e químicas destes materiais são bastante diferenciadas daquelas exibidas pelos mesmos materiais em escala micro e macroscópica, devido principalmente à predominância dos efeitos quânticos [1, 2, 3, 4].

Filmes ultrafinos de cobalto associados a outros tipos de materiais, por exemplo, são amplamente utilizados na indústria devido às suas excelentes propriedades magnéticas, a citar a anisotropia magnética perpendicular (PMA), que possibilitou a fabricação de mídias para o armazenamento de informações em maior densidade [5]. Entretanto, estes filmes são, em geral, produzidos por técnicas de deposição física, o que torna o processo muito dispendioso.

Uma técnica alternativa de deposição de materiais é a eletroquímica, que permite o crescimento de filmes e nanoestruturas sobre diferentes tipos de substratos metálicos e semicondutores [6]. A eletrodeposição é uma técnica bastante promissora e muito eficaz na produção de filmes finos, ultrafinos e de materiais nanoestruturados sobre substratos sólidos de diferentes morfologias a partir de uma solução eletrolítica. Ao contrário das técnicas físicas, tais como desbaste iônico (*sputtering*) e evaporação, que são técnicas que envolvem alto vácuo, a eletrodeposição é um processo que ocorre à pressão e à temperatura ambiente [6 – 10]. É uma técnica bastante versátil, pois parâmetros como composição da solução, pH, presença de aditivos, temperatura e agitação podem ser modulados à procura de depósitos mais aprimorados.

Por exemplo, no que diz respeito à concentração das espécies a serem oxidadas ou reduzidas, tem-se que a composição do eletrólito como função da concentração dos reagentes, variará a composição do material depositado; a presença de aditivos ao eletrólito melhora a superfície do material depositado, tornando sua superfície menos defeituosa e mais homogênea; o pH afeta a quantidade de íons metálicos disponíveis na solução eletrolítica, bem como na composição da liga metálica depositada; a temperatura da solução influi na velocidade de difusão dos íons do eletrólito, bem como na difusão dos átomos já reduzidos na superfície do substrato; a agitação da solução favorece a manutenção do pH na interface eletrólito/substrato e a difusão dos íons. Porém, obter o controle total de todos estes parâmetros apresenta-se como um grande desafio [4].

Grande parte dos estudos realizados sobre a eletrodeposição de cobalto revela uma maciça utilização de substratos à base de carbono [11,12,13,14], ouro [15,16,17,18] níquel [19], cobre [20] e platina [21] como elementos constituintes do eletrodo de trabalho. Os substratos à base de carbono têm sido utilizados com mais frequência como eletrodos por serem superfícies inertes e por reduzirem a formação de hidrogênio em altos valores negativos de potencial de deposição [22].

Eletrodepósitos de cobalto sobre grafite pirolítico fortemente orientados (HOPG) [11,14] e sobre carbono vítreo [12,23] tem sido estudados com frequência. Em 2004, Grujicic e Pesic [12] publicaram um estudo sobre os mecanismos de nucleação de cobalto sobre um eletrodo de carbono vítreo a partir de diferentes soluções aquosas à base de sulfato de amônia por meio de técnicas eletroquímicas, tais como voltametria cíclica e cronoamperometria, realizadas em conjunto com a análises de microscopia de força atômica. Os parâmetros estudados foram o pH da solução, sua concentração de cobalto, sua temperatura, a taxa de varredura e o potencial de deposição de cobalto. Os resultados indicaram que quando da realização da varredura de potencial durante a voltametria cíclica, apareciam dois picos catódicos, um correspondente ao depósito de cobalto e outro relativo à formação do hidrogênio e, durante a varredura na direção da parte anódica da voltametria, caracterizada pela dissolução do material depositado, dois picos eram identificados: um deles relativo à dissolução do cobalto metálico e outro relativo à dissolução do hidróxido de cobalto. Os estudos cronoamperométricos e por microscopia de força atômica apresentaram resultados antagônicos: pelo processo eletroquímico, detectou-se um mecanismo de nucleação progressiva de cobalto, enquanto que os resultados obtidos por microscopia de força atômica indicaram um mecanismo de nucleação de cobalto instantâneo. Tal discrepância obtida nos resultados pode ser explicada, segundo os autores, pelo fato de se ocorrer a nucleação de três

tipos diferentes de cobalto: cobalto metálico, óxido de cobalto e hidróxido de cobalto, cada um com sua própria taxa de crescimento e com superfícies reativas características.

Em 2008, foi publicado um estudo em que foram analisados os estágios iniciais da eletrodeposição do cobalto sobre um eletrodo de trabalho constituído de HOPG, realizado num microscópio de força atômica (AFM) *in-situ*, em que os eletrólitos utilizados eram constituídos de sulfato de sódio e sulfato de amônio [14]. Neste mesmo trabalho, foi investigada a influência catiônica durante os processos de nucleação das nanopartículas de cobalto. Os resultados obtidos indicaram que os tipos de íons presentes na solução eletrolítica influenciam no valor das energias de formação dos “clusters”, bem como nas taxas de crescimento e nos potenciais de redução.

Porém, após a realização da revisão bibliográfica deste trabalho, percebeu-se a pouca informação existente acerca da eletrodeposição de materiais sobre outro tipo de substrato à base de carbono, no caso específico, de grafeno. Pelo fato de ser um material de grande interesse na Física e nas Ciências dos Materiais, o grafeno, que é uma estrutura 2D constituída de átomos de carbono com hibridização sp^2 que estão ligados numa rede formada por hexágonos, também conhecida como favo de mel, tem chamado a atenção dos pesquisadores já que as suas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e térmicas podem transformá-lo em um ótimo material para ser utilizado em dispositivos eletrônicos [24,25]. Em virtude da restrita quantidade de referências bibliográficas a respeito do tema eletrodeposição sobre grafeno, um caminho novo de pesquisa e pouco explorado até então, começa a se abrir.

Um dos poucos trabalhos encontrados na literatura e que trata especificamente sobre atividades de eletrodeposição de materiais em monocamadas de grafeno foi publicado em 2012 por Xu e colaboradores [26], em que nanotubos de ZnO foram crescidos diretamente sobre uma monocamada de grafeno sobre vidro através de um método de eletrodeposição galvanostática, método em que se fixa uma determinada corrente elétrica no sistema e verificam-se as variações de tensão que ocorrem durante o depósito. Especificamente, foi aplicada uma densidade de corrente $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2 - \text{SCE}$ na célula de eletrodeposição, utilizando-se uma solução eletrolítica 10 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, a 90°C , sem que houvesse qualquer utilização de camadas-semente de ZnO ou aditivos no eletrólito que pudessem forçar o crescimento dos nanotubos. O processo todo dura, em média, 3 horas. Inicialmente, os nanotubos cresciam maciços e, após determinado intervalo de tempo, começavam a ser escavados, sendo que a profundidade dos mesmos era determinada pelo tempo da atividade eletroquímica sobre eles. Os nanotubos crescidos apresentaram excelentes propriedades de cristalinidade, transmitância óptica acima de 75% quando iluminados por radiação

eletromagnética visível. Já o grafeno sobre vidro utilizado neste trabalho, a título de comparação, apresentou transmitância óptica na região do visível acima de 95%.

Um outro trabalho, publicado em 2012 por Ahn e colaboradores [27], descreve um procedimento para se quantificar defeitos presentes na estrutura do grafeno CVD por intermédio de uma técnica conhecida por deposição eletroquímica seletiva (SED, sigla em inglês), em que nanopartículas de ouro são depositadas eletroquimicamente sobre um substrato de grafeno CVD/SiO₂ (300nm)/Si, que havia sido crescido previamente sobre cobre. Os resultados indicaram uma sintilação das regiões cobertas por nanopartículas de ouro, justamente sobre os defeitos estruturais do grafeno, indicando que estas regiões são mais eletricamente ativas e mais energeticamente favoráveis a proporcionar os primeiros eletrodepósitos de ouro sobre a superfície.

1.2) OBJETIVOS

A existência de pouco conhecimento adquirido acerca da eletrodeposição de materiais sobre grafeno e, aparentemente, nenhum de materiais magnéticos, abre espaço para que se investigue desde os detalhes dos processos eletroquímicos de deposição sobre este tipo de substrato, até a exploração de novas fenomenologias que a associação do grafeno com materiais magnéticos deve suscitar, como por exemplo, injeção de spin e detecção experimental de acumulação de spin [28]. Como um dos objetivos do trabalho, buscou-se o domínio da ciência e a tecnologia de deposição de materiais magnéticos sobre o grafeno para, num momento posterior ao trabalho de doutorado, desenvolver novos materiais para fins de aplicação em spintrônica a partir do controle da deposição de materiais magnéticos pelo processo eletroquímico, criando morfologias aderidas sobre o grafeno para conformar o comportamento da propagação de spin no interior do mesmo e, com isto, oferecer novas formas de manipulação das correntes de spin para o processamento de sinais.

Como complemento às técnicas estabelecidas de caracterização dos materiais utilizadas (Raman, XPS e Microscopia de Varredura por Sonda, dentre outras), temos como objetivo técnico a reimplantação de caracterização *in-situ* de materiais magnéticos através da magnetometria de gradiente de força alternado, que entendemos ser fundamental para a compreensão dos processos de eletrodeposição sobre o grafeno e da resposta magnética do conjunto formado pelos depósitos e o grafeno.

Capítulo 2

TEORIAS DA ELETRODEPOSIÇÃO

Neste capítulo, em 2.1 será feito um breve comentário sobre alguns dos artigos encontrados na literatura relacionados à eletrodeposição de diversos materiais (magnéticos ou não) sobre substratos à base de grafeno. Já em 2.2 serão discutidos os principais conceitos relativos à eletrodeposição, sendo inicialmente feita uma revisão sobre processos eletroquímicos, dando ênfase a alguns conceitos básicos para, em seguida, serem abordados alguns aspectos experimentais relativos à técnica de eletrodeposição. Ao longo do trabalho da tese, buscou-se utilizar o conhecimento básico já existente sobre a tecnologia de eletrodeposição para interpretar e manipular as condições necessárias para eletrodeposição controlada sobre grafeno ainda pouco explorada.

2.1) BREVE REVISÃO SOBRE ELETRODEPOSIÇÃO DE MATERIAIS EM SUBSTRATOS DE GRAFENO

Conforme explicitado no capítulo 1, a existência de pouco conhecimento adquirido acerca da eletrodeposição de materiais sobre grafeno e, aparentemente, nenhum de materiais magnéticos, abre espaço para que se investigue desde os detalhes dos processos eletroquímicos de deposição sobre este tipo de substrato, até a exploração de novas fenomenologias que a associação do grafeno com materiais magnéticos podem suscitar. Existem na literatura alguns trabalhos que descrevem processos eletroquímicos e de caracterização de materiais magnéticos depositados sobre substratos à base de carbono, tais como HOPG e carbono vítreo [11, 12, 14, 23], resumidamente discutidos no capítulo 1 deste trabalho.

Sobre o assunto específico de deposição eletroquímica de materiais sobre grafeno, dois artigos encontrados na literatura durante a revisão bibliográfica realizada para este trabalho, e também já referenciados no capítulo 1, chamaram a atenção. Um deles, publicado em 2012 por Xu e colaboradores [26], descreve os processos de produção eletroquímica e de caracterização de nanotubos de óxido de zinco (ZnO), crescidos sobre uma monocamada de grafeno sobre vidro. O grafeno que foi utilizado como “camada semente” foi crescido por

deposição química de vapor (CVD) sobre uma folha de cobre para, em seguida, ser transferido para o substrato de vidro.

O crescimento eletroquímico dos nanotubos de ZnO sobre grafeno ocorreu no interior de uma célula eletrolítica tradicional com três eletrodos, sendo o grafeno sobre vidro o eletrodo de trabalho, uma lâmina de grafite como contra eletrodo e um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). Durante o crescimento dos nanotubos, a solução eletrolítica (10 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) estava a uma temperatura de 90°C e submetida a uma densidade de corrente estabilizada de $0,5\text{mA}/\text{cm}^2$, sendo que este processo ocorreu durante três horas. É importante ressaltar que os nanotubos de ZnO foram crescidos sem que houvesse uma camada semente específica de ZnO e sem qualquer aditivo no eletrólito que forçasse seu crescimento. Como resultados principais, têm-se que os referidos nanotubos foram eletroquimicamente crescidos em uma grande área, em larga escala e com alto grau de transparência, conforme pode ser verificado na figura 2.1(a). Uma imagem em vista superior e de alta resolução, obtida por um microscópio eletrônico de varredura com emissor de campo (FESEM) e ilustrada na figura 2.1(b) mostra uma grande densidade de nanotubos crescidos sobre grafeno, de morfologia hexagonal, com larguras que variam de 200 a 300nm e espessura de parede entre 40-50nm.

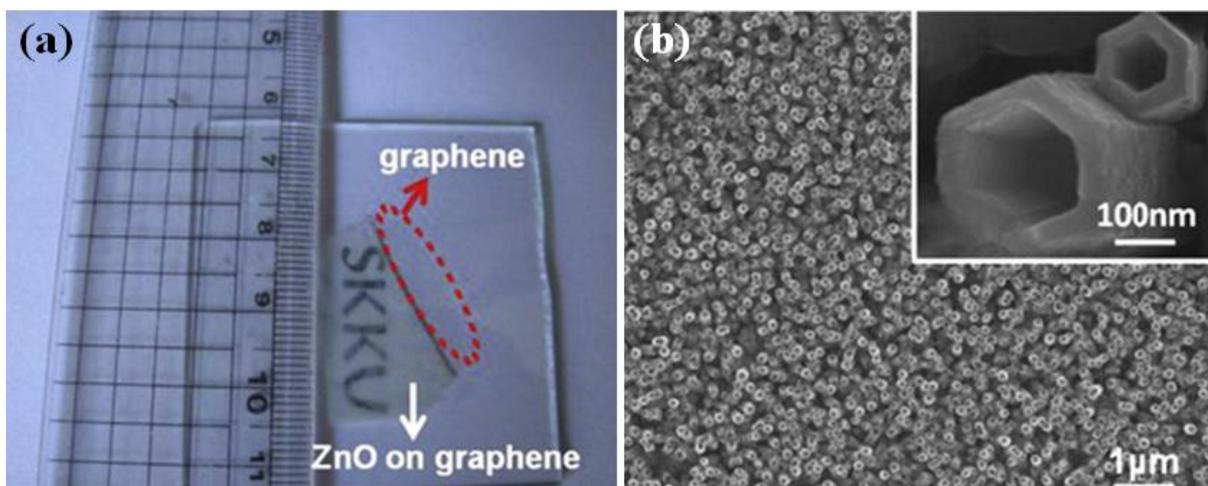


Figura 2.1. (a) Transparência do grafeno sobre vidro e dos nanotubos de ZnO crescidos sobre o mesmo grafeno; (b) imagem FESEM da “floresta” de nanotubos de ZnO com suas dimensões [26].

Na figura 2.2(a) é ilustrado o difratograma de raios X dos nanotubos de ZnO, enquanto que em (b) tem-se a ilustração da espectroscopia de transmitância óptica dos nanotubos e do próprio grafeno sobre vidro. No caso específico do difratograma, observa-se que o pico mais intenso é o (002), indicando um crescimento fortemente orientado na direção perpendicular ao

plano do grafeno, enquanto que na transmissão óptica, o grafeno sobre vidro apresenta transmitância acima de 95% e os nanotubos de ZnO sobre o grafeno sobre vidro apresentaram uma taxa de transmitância que varia entre 75 e 85%, dependendo da região do espectro eletromagnético analisado.

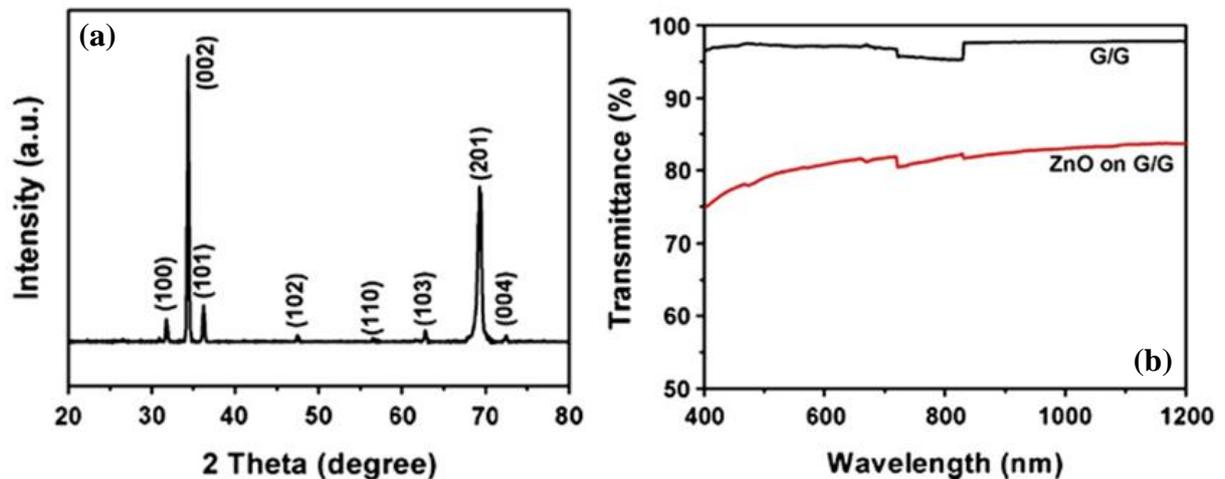


Figura 2.2. (a) Difração de raios X dos nanotubos de ZnO crescidos em grafeno sobre vidro; (b) espectroscopia de transmitância óptica realizada no grafeno sobre vidro (G/G) e nos nanotubos de ZnO sobre G/G. [26].

Um detalhe a ser ressaltado é o fato de que os nanotubos, durante as 2 primeiras horas do processo eletroquímico, cresciam de maneira maciça, sendo que após este intervalo de tempo, os mesmos começavam a ser “escavados” e quanto mais tempo ficavam expostos às reações químicas com o eletrólito, a profundidade aumentava. A figura 2.3, obtida por FESEM, ilustra a evolução da profundidade dos nanotubos em função do tempo de reação química.

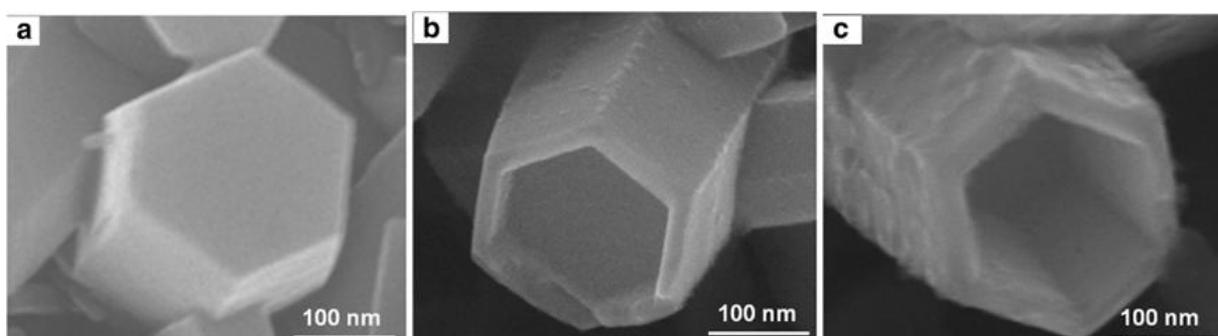


Figura 2.3. Imagem dos nanotubos de ZnO eletrodepositados em grafeno sobre vidro, obtidas por FESEM, durante (a) 120, (b) 130 e (c) 160min [26].

A vantagem da utilização destes nanotubos acoplados ao grafeno é que, por apresentarem alto grau de transparência, podem vir a ser utilizados em nanodispositivos optoeletrônicos.

O outro artigo encontrado na literatura sobre deposição eletroquímica de materiais sobre grafeno é o que foi publicado em 2012 por Ahn e colaboradores [27], em que nanopartículas de ouro, depositadas eletroquimicamente sobre o grafeno CVD, eram utilizadas para se detectar e quantificar os defeitos estruturais do substrato carbônico. A monocamada de grafeno foi sintetizada pela técnica de deposição química de vapor (CVD) sobre um substrato catalisador de cobre e, em seguida, foi transferida para um substrato isolante de SiO₂ (300nm)/Si. Na figura 2.4(a) tem-se a imagem do substrato grafeno CVD/cobre, obtida por microscopia óptica, enquanto que em 2.4(b) e 2.4(c) têm-se as ilustrações esquemáticas da secção transversal dos substratos grafeno CVD/cobre e grafeno CVD/SiO₂/Si, respectivamente. Pode-se perceber que as rugosidades geradas no grafeno crescido por CVD sobre o cobre são, na verdade, oriundas dos contornos de grão do próprio cobre utilizado como substrato catalisador. No momento da transferência para o substrato isolante, estas rugosidades geradas na estrutura do grafeno, pelo cobre, são “carregadas” para o novo suporte, deixando “marcas” e saliências na estrutura carbônica.

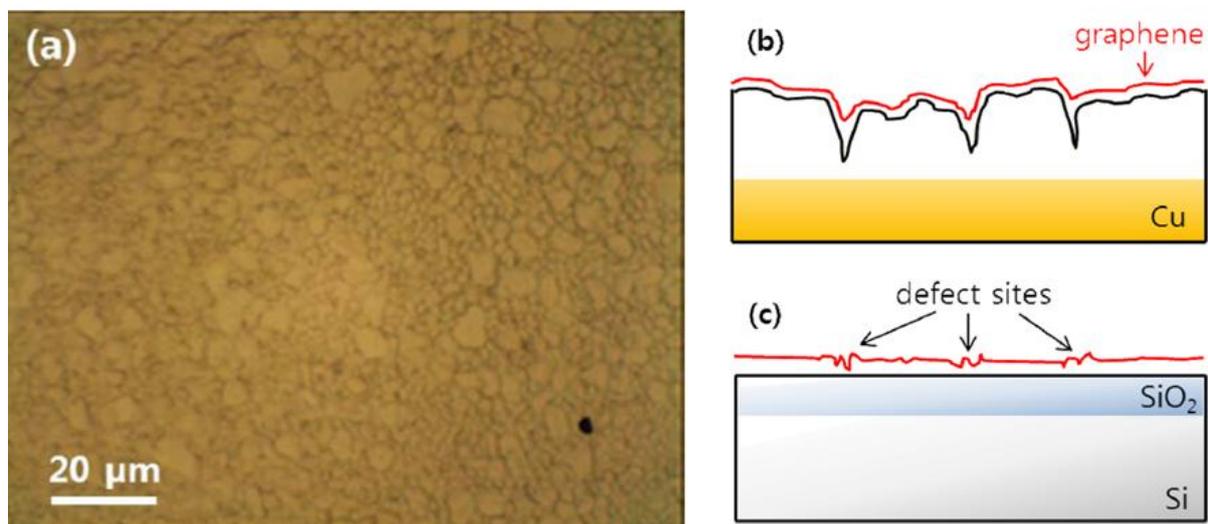


Figura 2.4. (a) Imagem do grafeno CVD/cobre, obtida microscopia óptica; esquema ilustrativo da secção transversal dos substratos (b) grafeno CVD/cobre e (c) grafeno CVD/SiO₂/Si [27].

Para a deposição eletroquímica seletiva das nanopartículas de ouro, utilizou-se como eletrólito uma solução com baixa concentração de HAuCl₄ em 100mM de KCl, um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência Ag/AgCl e o grafeno CVD/SiO₂/Si como

eletrodo de trabalho. Operando-se num sistema pulsado de eletrodeposição em curtos intervalos de tempos e potenciais, os resultados, ilustrados na figura 2.5, indicam a ocorrência do crescimento de nanopartículas de ouro nos defeitos do grafeno CVD, indicando que estas regiões possuem energias reativas maiores do que em outras partes da superfície do grafeno. Comparando-se as posições dos defeitos do grafeno CVD com os contornos de grão do cobre, nota-se claramente que a maior parte dos defeitos, de fato, é causada pela síntese desigual do grafeno ao longo da superfície do cobre. Em 2.5(a), tem-se a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com (EF-SEM) da superfície do grafeno CVD/SiO₂/Si após a deposição eletroquímica seletiva de nanopartículas de ouro. As nanopartículas de ouro sintilam nesta imagem. Já em 2.5(b) e 2.5(c), têm-se o resultado da espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDAX) e a imagem obtida por microscopia de força atômica da mesma amostra ilustrada em 2.5(a).

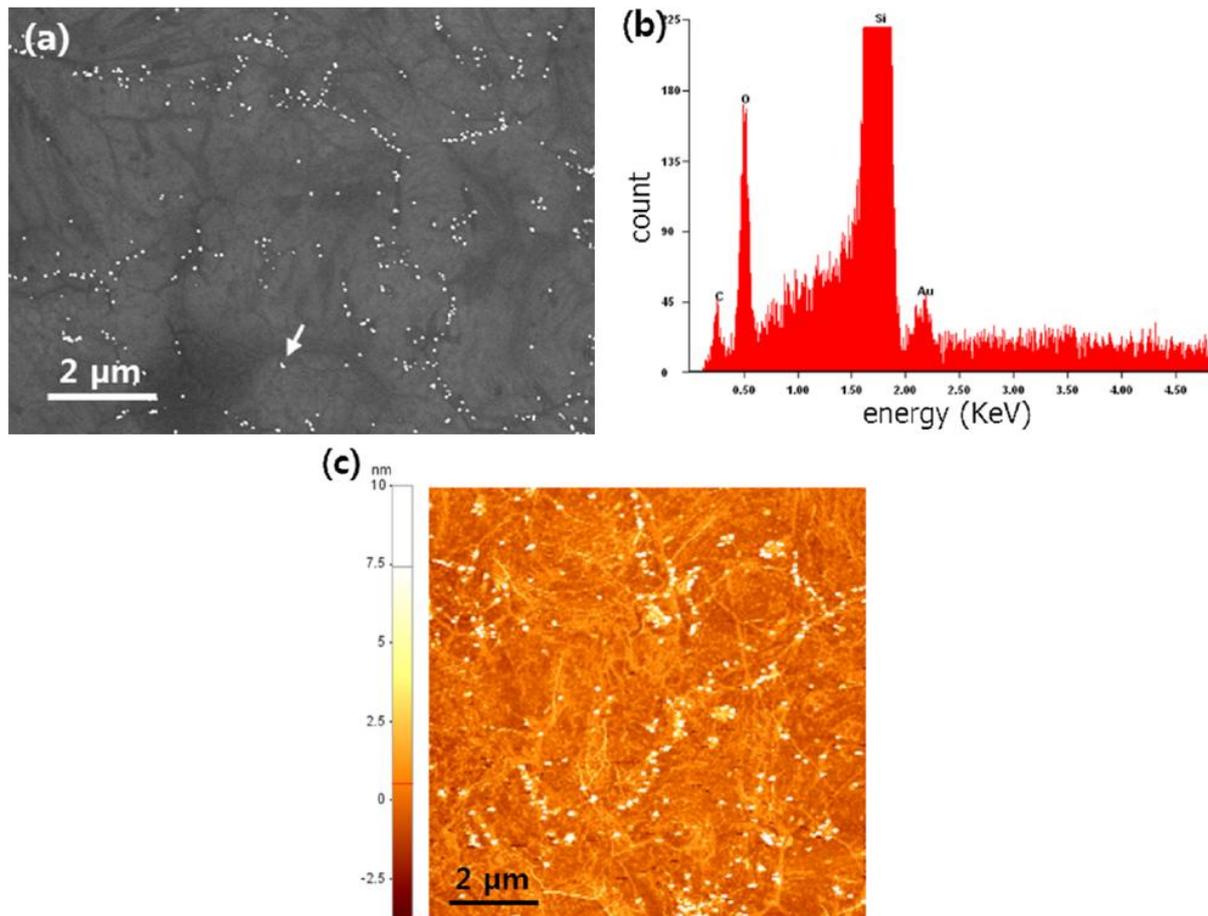


Figura 2.5. (a) Imagem das nanopartículas de ouro eletrodepositadas sobre grafeno CVD/SiO₂/Si, obtidas por EF-SEM; (b) resultado da espectroscopia por energia dispersiva de raios X adquirida da amostra Au/grafeno CVD/SiO₂/Si e (c) imagem obtida do Au/grafeno CVD/SiO₂/Si por AFM [27].

2.2) ELETRODEPOSIÇÃO: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A eletrodeposição é um processo eletroquímico que permite a deposição de filmes ultrafinos constituídos de diversos materiais, a citar, materiais metálicos, materiais magnéticos, ferroelétricos e piezelétricos, em geral sobre substratos eletricamente condutores. Porém, também é possível o emprego de substratos semicondutores, ou até mesmo isolantes com espessuras iguais ou inferiores a 10nm, depositados por evaporação ou por desbaste iônico (*magnetron sputtering*) sobre camadas semente metálicas [6].

Em comparação com outros métodos tradicionais de depósito de filmes ultrafinos, tais como desbaste iônico, epitaxia por feixe molecular (BEM) e evaporação térmica (que só ocorrem em alto vácuo), a eletrodeposição apresenta algumas vantagens, por exemplo: baixos custos de implantação e de produção de amostras; possibilidade de produção em larga escala e rápida de filmes na temperatura e na pressão ambiente com direto controle da espessura; uniformidade e velocidade de deposição; depósito de camadas epitaxiais em substratos planos ou não planos; deposição de multicamadas utilizando-se um único eletrólito [6-10]. Além disto, a referida técnica facilita o controle de formação das camadas depositadas, qualificando-a para a obtenção de materiais com estruturas de multicamadas magnéticas, válvulas de spin, e dispositivos como transistores magnéticos e sensores magnetorresistivos [29,30].

2.2.1) Princípios básicos e mecanismos de eletrodeposição

Um arranjo experimental eletroquímico comumente empregado na produção de filmes finos por eletrodeposição está representado na figura 2.6 [15] e consiste numa célula eletroquímica com três eletrodos (eletrodo de trabalho (cátodo)-ET, eletrodo de referência-ER e contra-eletrodo (ânodo)-CE) [31-33]. A diferença de potencial elétrico imposta entre o ET e o CE é monitorada pela diferença de potencial entre o ET e o ER, e promove o deslocamento de íons através do eletrólito. Reações eletroquímicas reduzem ou oxidam esses íons nas superfícies de ET e CE e originam a corrente elétrica medida pelo amperímetro [34].

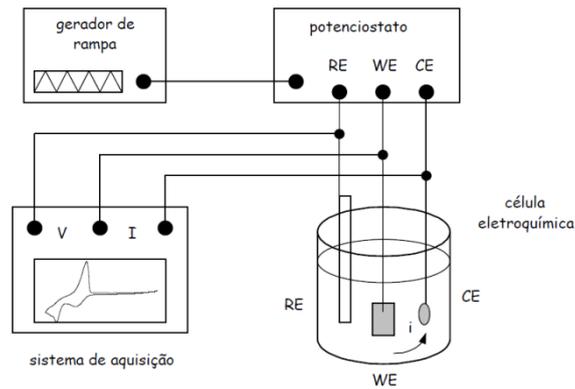


Figura 2.6. Arranjo experimental empregado na produção de filmes finos por eletrodeposição [15].

As reações de eletrodeposição envolvem a formação de uma fase sólida, ou por redução de íons na solução, como no caso da deposição metálica, ou por oxidação do eletrodo e subsequente reação com ânions para formação de filme anódico. Dentro da solução aquosa (eletrólito), as espécies iônicas solvatadas (envolvidas por moléculas de água) ou complexadas (envolvidas por outros íons), sofrem difusão e alcançam o eletrodo, capturando um ou mais elétrons da superfície, reduzindo-se para espécies eletricamente neutras. A camada de solvatação desaparece parcialmente ou completamente neste processo e as espécies neutras se tornam adátomos (átomos adsorvidos na superfície). Os adátomos difundem-se na superfície, alojam-se em sítios energeticamente favoráveis, como posições de rede e imperfeições, tornando-se pontos de nucleação necessários ao recobrimento inicial da superfície e ao posterior crescimento da camada eletrodepositada [35]. Uma ilustração destes processos está apresentada na figura 2.7.

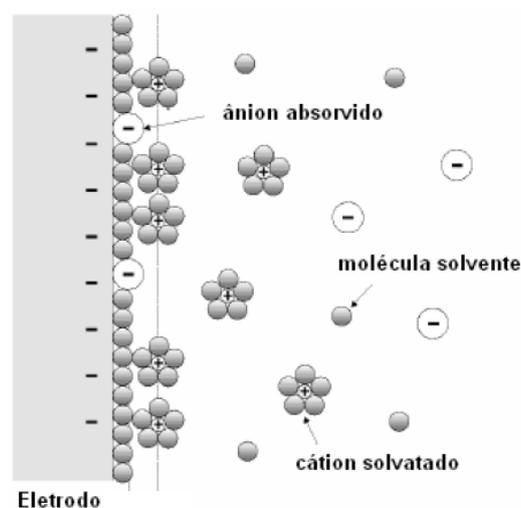
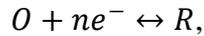


Figura 2.7. Esquema representativo dos processos envolvidos na incorporação de íons metálicos à superfície do eletrodo, por eletrodeposição [16].

Em se tratando de oxi-redução, temos que quando um elétron é transferido para a interface eletrodo – eletrólito ocorre a seguinte reação [15]:



sendo R o redutor, que é o doador eletrônico. Ele, então, se oxida e a reação é denominada reação de oxidação. O é o oxidante, que é o elemento que captura elétrons, ou seja, quando O recebe o elétron, é reduzido e a reação em questão é dita de redução. O depósito eletroquímico de um metal M sobre um determinado substrato metálico ou semiconductor corresponde a uma reação de redução de íons metálicos M^{n+} segundo a reação



sendo esta reação estabelecida na superfície do eletrodo até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, resultando no acúmulo de cargas e consequente estabilização de um potencial elétrico no eletrodo, o potencial de equilíbrio ou potencial de Nernst, dado pela expressão

$$E_N = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (2.1)$$

onde E^0 é o potencial padrão de redox, R é a constante universal dos gases (8,31J/mol K), T a temperatura, F a constante de Faraday (96485C), n o número de elétrons e $[M^{n+}]$ e $[M]$ são as concentrações de íons metálicos. No que diz respeito ao potencial E^0 , temos que cada dupla redox possui o seu próprio potencial medido a partir de uma referência. Por convenção, essa referência é a dupla H^+/H_2 a uma temperatura de 25°C e à pressão de 1atm, para o qual o potencial é zero. O eletrodo contendo esse par redox é chamado de eletrodo normal de hidrogênio (ENH) [36]. O eletrodo de hidrogênio é um eletrodo ideal e de difícil construção, mas em sua substituição, temos os eletrodos de calomelano saturado (SCE) e de sulfato de mercúrio saturado (MSE), que são eletrodos de alta precisão [34,36]. Quando as concentrações $[M^{n+}]$ e $[M]$ se igualam, o potencial padrão equivale ao de equilíbrio [10]. Alguns potenciais padrões de redox, em solução aquosa, medidos em relação ao eletrodo normal de hidrogênio dos pares óxidos–redutores estão listados na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Potenciais padrões dos pares redox [15,36]

Par Redox	Reação de Redução	Potencial Padrão (V/NHE)
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Co	-0,28
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Fe	-0,44
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ni	-0,23
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu	+ 0,34
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Al	-1,66
H ⁺ /H ₂	H ⁺ + e ⁻ ↔ ½H ₂	0

O eletrodo de KCl saturado (calomelano/SCE) tem um potencial de +0,241V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio enquanto que o eletrodo de sulfato de mercúrio (MSE) tem um potencial de +0,615V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio. Um material com potencial padrão mais positivo (ouro, prata, cobre, MSE e SCE) será um forte oxidante enquanto que o material com potencial mais negativo será um forte redutor.

2.2.2) Regimes de deposição

O potencial de Nernst é a grandeza que determina o sentido de deslocamento do equilíbrio da reação de redox $O + ne^- \leftrightarrow R$. Se aplicado um potencial E ao eletrodo de trabalho tal que $E < E(M^{n+}/M)$, a reação de redução conduz à formação de um depósito metálico. Este depósito é conhecido por depósito sobre-tensão (*over potential deposition* – *OPD*), em que esta sobre tensão η é definida como

$$\eta = E - E(M^{n+}/M) \leq 0$$

Em se aplicando um potencial E maior do que $E(M^{n+}/M)$, teremos um regime denominado sob-tensão (*under potential deposition* - *UPD*), em que podemos ou não ter depósito de material, pois, nesse tipo de deposição, necessita-se de uma energia de ligação metal–substrato maior do que a do metal–metal e uma diferença grande de eletronegatividades, ou a criação de uma transferência parcial de carga do átomo até o substrato. Esse fenômeno geralmente conduz à formação de uma monocamada atômica ou de

várias delas (aproximadamente 20 camadas), dependendo do desacordo dos parâmetros de rede do metal depositado e do substrato [6, 7, 15, 16].

2.2.3) Interface eletrodo-solução

O contato entre um eletrodo sólido e um eletrólito resulta em uma troca de carga na interface até que o sistema alcance o equilíbrio termodinâmico. A troca eletrônica será inibida pela formação de uma região de carga espacial na interface. O primeiro a descrever este fenômeno foi Helmholtz em 1879 [37], que entendeu que as cargas se posicionam a uma distância fixa da superfície do eletrodo, determinada pelas dimensões das esferas dos íons hidratados. A distância (χ_H) entre o centro das esferas e a superfície do eletrodo originou o que passou a ser denominado de plano de Helmholtz, que pode ser visto na figura 2.8. Este modelo de distribuição de cargas expressa a densidade de cargas acumuladas na superfície do metal (q_M) e a densidade de cargas acumuladas no eletrólito (q_S), originando o plano de Helmholtz. A dupla camada é comparada a um capacitor plano de placas paralelas e a capacitância do conjunto obedece à equação 2.2, onde ϵ_r é a permissividade elétrica relativa, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e χ_H a distância mais próxima das cargas. Este modelo despreza concentrações eletrolíticas e interações que ocorram em regiões mais afastadas do eletrodo, além da camada de espécies adsorvidas [36].

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{\chi_H} \quad (2.2)$$

Para que os efeitos da capacitância gerada pela dupla camada sejam minimizados ao máximo, deve-se reduzir a superfície de contato do eletrodo com a solução eletrolítica a valores menores ou iguais a 1cm^2 [16].

Novos modelos que descrevem a interface eletrodo – solução, bem mais complexos do que o de Helmholtz e que não serão discutidos neste trabalho por fugirem do escopo principal deste trabalho, foram propostos, nos quais se destacam o de Gouy – Chapman (1913), Stern (1924), Grahame (1947) e Brockis, Devanathan e Müller (1963).

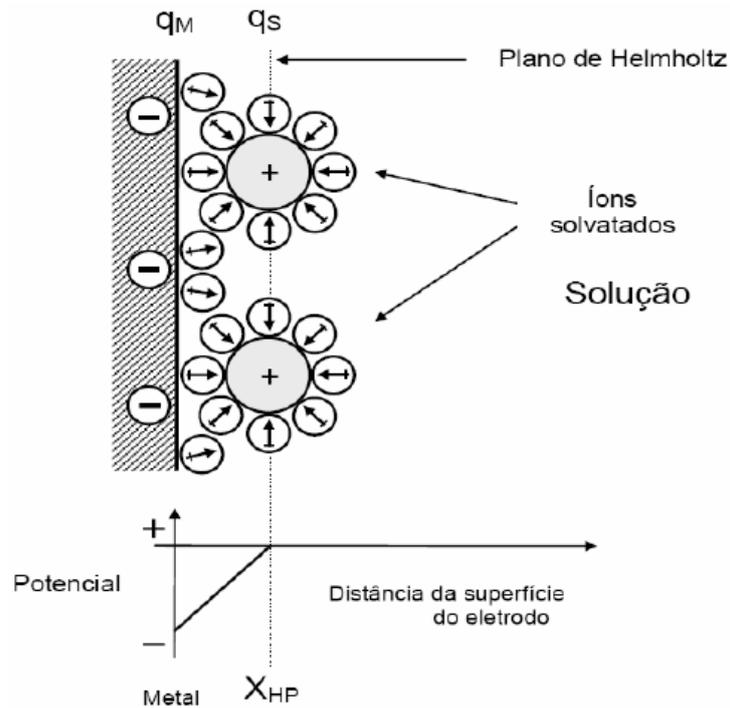


Figura 2.8. Na parte superior, tem-se a distribuição de cargas na interface metal/solução e na parte inferior, a variação da ddp em função da distância da superfície do eletrodo ao plano de Helmholtz [36].

2.2.4) Formação do hidrogênio

Paralelamente ao processo de deposição desejado, podem ocorrer outros processos, a citar a evolução de hidrogênio. Devido ao caráter geralmente ácido dos eletrólitos usados e da proximidade das diferenças de potenciais padrão para a redução de metais e de hidrogênio, a participação deste gás tende a ocorrer na maioria dos casos. A reação de redução de hidrogênio tem grande influência sobre o processo de deposição: modificações de aparência, composição, estrutura e morfologia dos depósitos. Na composição e estrutura dos filmes, tem-se que a adsorção de hidrogênio pode influenciar nas propriedades do filme. Quanto à aparência, a evolução de hidrogênio pode acarretar a formação de bolhas, que podem avançar pelo eletrólito ou se fixarem sobre a superfície do eletrodo de trabalho, gerando heterogeneidade e defeitos no depósito. Pode, ainda, produzir a redução de eficiência da corrente, podendo, também, provocar um aumento do pH local, que por sua vez pode causar a precipitação de hidróxidos metálicos sobre o cátodo. Esta reação pode ser identificada através da voltametria cíclica, pois a região onde ocorre a evolução de hidrogênio é destacada na mesma pelo aumento súbito nos valores de corrente medidos [36, 38, 39, 40].

2.2.5) Voltametria

Voltametria é uma técnica experimental que permite a realização de uma avaliação do comportamento da corrente de Faraday, que é a corrente elétrica total inerente a qualquer processo eletrolítico numa célula eletroquímica, a partir da aplicação de diferentes valores de diferenças de potenciais externas. A diferença de potencial envolvida num processo eletrolítico, também chamada em alguns casos específicos simplesmente por potencial, é varrida no sentido positivo e negativo, de modo a realizar um ciclo com taxa de varredura constante. A resposta em corrente e tensão fornecem informações sobre as reações eletroquímicas ocorridas durante a varredura. Processos como dissolução do eletrodo e deposição de íons sobre o mesmo são explicitados por picos positivos (estado anódico) e negativos (catódico) na curva I versus V, respectivamente, para alguns valores específicos de ddp durante a varredura [10].

O equipamento utilizado para a realização da voltametria é o potenciostato, que controla a ddp entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER). A passagem de uma corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo permite a manutenção de uma diferença de potencial constante entre ET e ER. A medida simultânea do valor dessa ddp e a resposta em corrente elétrica são apresentadas em uma curva conhecida por voltamograma, como ilustrado na figura 2.9.

A partir das voltametrias, também pode-se obter informações sobre a condutividade elétrica do sistema, efeito de aditivos na solução, mecanismos de transporte de íons no eletrólito, entre outras. Conforme pode ser visto na figura 2.9, o pico de redução é precedido por um aumento brusco, em módulo, do valor da corrente catódica, provocado pela redução dos íons presentes no eletrólito e, conseqüentemente, pela nucleação do material depositado na superfície do eletrodo, seguida do aumento da área efetiva de deposição.

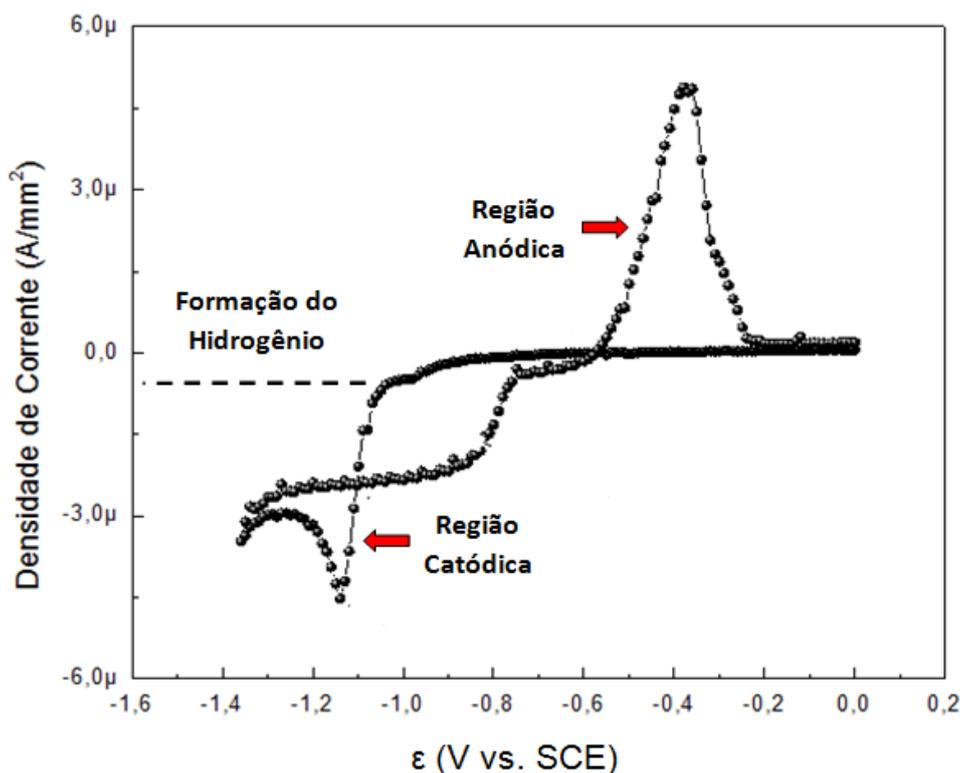


Figura 2.9. Voltamograma com seus elementos fundamentais: região de redução/catódica ou de deposição, região de dissolução ou anódica e região de evolução do hidrogênio.

2.2.6) Tipos de eletrodeposição

2.2.6.1) Eletrodeposição potencioestática

É uma técnica de crescimento eletroquímico de filmes por manutenção de uma ddp fixa entre os eletrodos de trabalho e de referência. Esta ddp também é conhecida na literatura específica simplesmente por potencial de deposição (V_{DEP}). A curva de transiente de corrente elétrica (I_{xt}) fornece algumas informações a respeito do mecanismo de crescimento das camadas, além de permitir a determinação da quantidade de carga elétrica envolvida no processo eletroquímico, que está diretamente relacionada com a espessura do filme.

O comportamento da corrente elétrica durante uma deposição potencioestática pode ser verificado na figura 2.10. Este comportamento pode ser descrito pelo modelo de Scharifker e Hills [41]: inicialmente, a formação de núcleos de crescimento do depósito aumenta a área eletroativa do eletrodo, aumentando em módulo da densidade de corrente de deposição até o ponto em que a área eletroativa torna-se máxima, correspondente ao pico de corrente de deposição no tempo T_{max} (pico de nucleação). Após o estabelecimento desta área máxima,

formam-se zonas isoladas e, a partir deste momento, a superfície eletroativa tende a diminuir e ocorre decréscimo no módulo da densidade de corrente. O regime estacionário é atingido quando as zonas isoladas se coalescem e ocupam toda interface entre o eletrodo e o eletrólito [10].

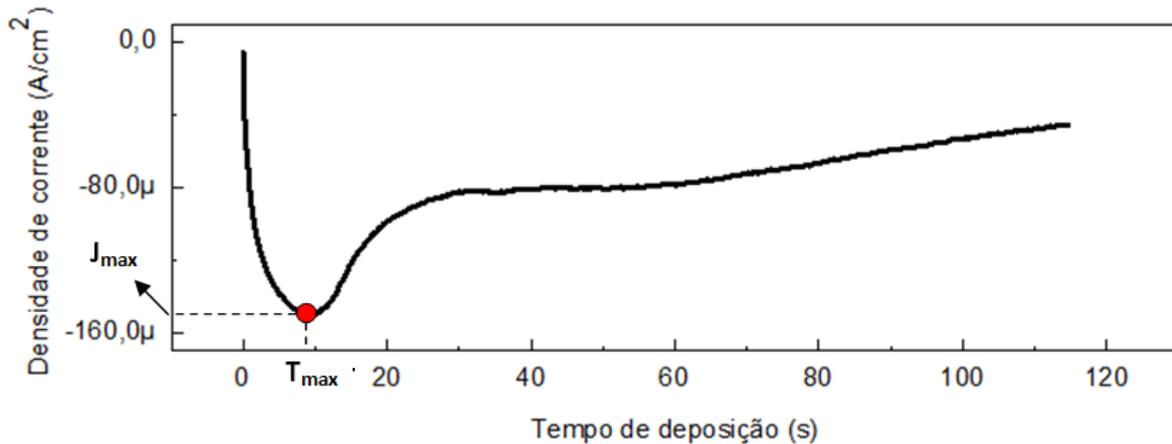


Figura 2.10. Curva representativa das alterações na corrente em deposições potencioestáticas.

2.2.6.2) Eletrodeposição galvanostática

Nesta técnica de eletrodeposição, a corrente é aplicada e obtém-se como resposta a diferença de potencial, que é medida quando da presença de um eletrodo de referência no aparato experimental. Portanto, em uma eletrólise na qual a densidade de corrente é imposta é mantida constante, pode-se afirmar que a massa envolvida no processo de eletrodeposição pode ser determinada pela equação de Faraday [7]:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{Z \cdot F} \quad (2.3)$$

onde m é a massa (g), M é a massa molecular da espécie eletroativa (g/mol), I é a corrente (A), t é o tempo de eletrólise (s), Z é o número de elétrons envolvidos e F é a constante de Faraday (96485C). Por esta técnica, pode-se controlar a velocidade da eletrodeposição, sendo que a qualidade dos eletrodepósitos é função principalmente da densidade de corrente adotada e do tempo de depósito.

2.2.6.3) Eletrodeposição pulsada

Entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo da célula eletrolítica também podem ser estabelecidos sinais alternados (AC ou DC) e pulsados (entre dois diferentes valores ou entre um valor constante e um circuito aberto). Existe um grande número de formas moduladas de corrente ou tensão que podem ser utilizadas no processo de eletrodeposição, além de inúmeras combinações de amplitude e frequência de onda. Os esquemas apresentados na figura 2.11 mostram algumas das formas de sinais elétricos que podem ser utilizados na eletrodeposição.

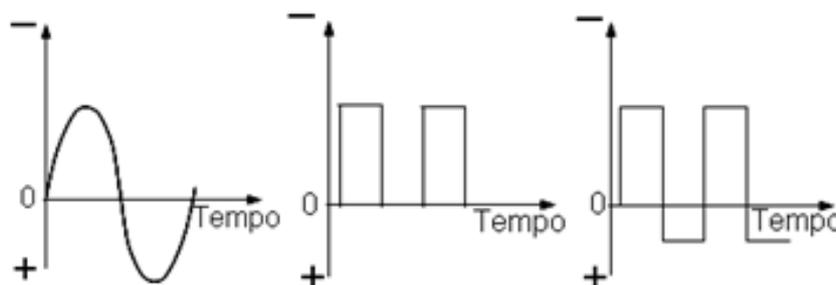


Figura 2.11. Esquema de formas de ondas e polaridades que podem ser utilizadas na eletrodeposição pulsada. Os semiciclos de amplitude negativa correspondem aos intervalos de tempo de redução; os de amplitude positiva correspondem aos intervalos de tempo de oxidação. O eixo vertical pode estar ajustado para medir tensão ou densidade de corrente elétrica [10].

As técnicas de eletrodeposição por sinais alternados ou pulsados oferecem uma variedade de situações de transporte de massa, criando muitas condições de cristalização diferenciadas e de fenômeno de adsorção e dessorção dos íons metálicos no substrato de deposição, que as qualificam como superiores aos métodos de sinal elétrico constante [42,43].

2.2.7) Determinação da espessura do material eletrodepositado por dissolução (*stripping*)

Uma das vantagens da técnica de eletrodeposição é a possibilidade da dissolução do material após sua deposição. Porém, isso nem sempre é totalmente possível, pois depende do tipo de substrato utilizado como eletrodo de trabalho e do tipo de material eletrodepositado. A partir da dissolução do material, é possível se ter uma medida bastante aproximada da espessura do filme depositado. Essa técnica, chamada de *stripping*, consiste em integrar o pico de dissolução, ou seja, corrente (carga/tempo) que flui através do eletrodo em função do tempo. Um exemplo de pico de dissolução pode ser facilmente verificado na figura 2.12.

Para a determinação do valor da carga elétrica envolvida no processo, utiliza – se a equação

$$Q = \int_{t_0}^t I(t) dt \quad (2.4)$$

onde Q é a carga elétrica (C), $I(t)$ é a função matemática que descreve a corrente elétrica durante o processo de dissolução (A) e t é o tempo da dissolução do material. Empregando-se, então, a lei de Faraday, pode – se estimar a espessura d do filme (em μm), pela expressão

$$d = \frac{M \cdot t \cdot j \cdot R}{F \cdot n \cdot \rho} \quad (2.5)$$

em que t é o tempo de deposição do filme (s), M é a massa molar do metal depositado/removido (g/mol), j é a densidade de corrente (mA/cm^2), R é a eficiência da corrente, n é a valência do íon metálico depositado e ρ a densidade volumétrica do metal depositado (g/cm^3).

Para a obtenção dos valores relativos à espessura dos filmes depositados em termos de monocamadas atômicas, é preciso considerar a estrutura cristalina e a morfologia do depósito. Na tabela 2 são apresentados os valores da densidade atômica e a carga equivalente a uma monocamada atômica para o ferro, níquel, cobalto e cobre.

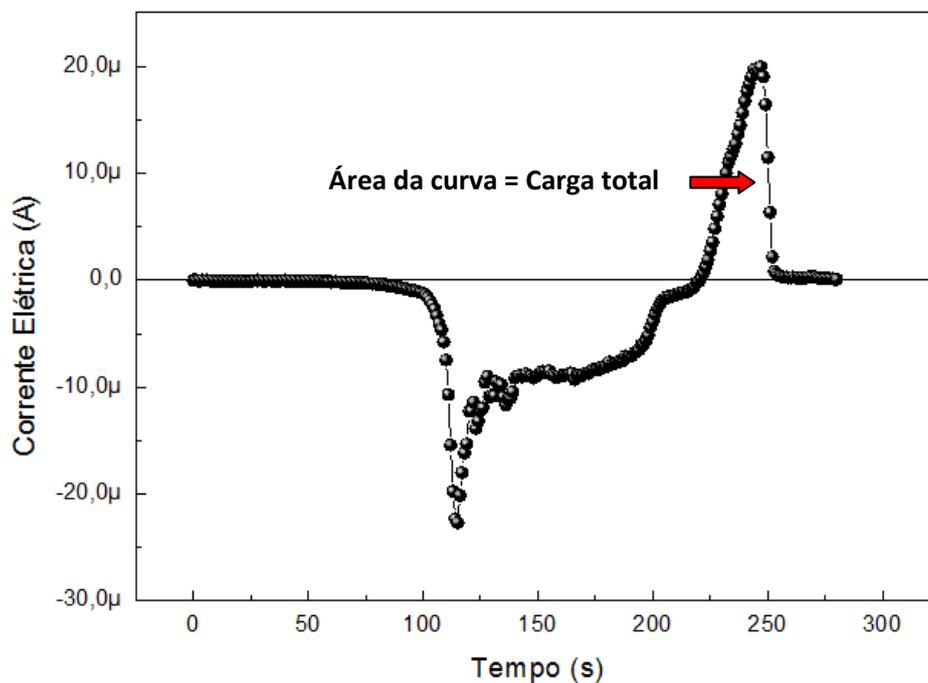


Figura 2.12. Curva $I \times t$ durante um processo de voltametria cíclica. Correntes com valores negativos aparecem ao aplicar-se valores de ddp que provocam deposição de materiais e redução de hidrogênio, enquanto que valores positivos de corrente ocorrem na dissolução do material depositado.

Tabela 2.2. Rede de Bravais, parâmetro de rede, densidade atômica superficial e densidade de carga elétrica superficial equivalente a uma monocamada atômica para Fe, Ni, Co e Cu [15].

Metal	Rede de Bravais	Parâmetro de Rede (Å)	Densidade (átomos/cm ²)	Carga Superficial (μC/cm ²)
Fe	BCC	2,88	1,71 x 10 ¹⁵	560
Ni	FCC	3,52	1,86 x 10 ¹⁵	590
Co	HCP	a=2,51 e c=4,07	1,85 x 10 ¹⁵	590
Cu	FCC	3,61	1,54 x 10 ¹⁵	495

2.2.8) Fatores que influenciam na eletrodeposição

No que diz respeito aos fatores que afetam um processo de eletrodeposição têm-se, primeiramente, as variáveis relativas ao eletrodo, tais como sua composição, superfície, geometria e rugosidade, estando todas relacionadas com a energia de superfície do substrato, em que qualquer alteração realizada sobre a mesma produz variações na densidade superficial de corrente [36].

Concentração iônica, pH, viscosidade do eletrólito, concentração de outras espécies como solventes são algumas das variáveis relativas à solução eletrolítica. Estas variáveis influenciam no deslocamento de espécies eletroativas. Dentre os efeitos causados pela variação do eletrólito, podemos citar a solvatação produzida por moléculas de água ou solventes fortemente polares que apresentam tendência a estabelecer fortes ligações com os íons da solução, tornando o movimento mais difícil e lento. Variáveis externas, tais como pressão, temperatura e tempo têm influência direta na espessura do filme, na taxa de deposição e nos processos de evolução na formação de hidrogênio [8, 36].

Existem também as variáveis elétricas que estão relacionadas à energia fornecida ao sistema, a citar a taxa de varredura da tensão quando da realização da voltametria, que influenciam na taxa de crescimento e no tipo de nucleação do filme. Além delas, tem-se a questão do transporte de espécies sob a influência de um gradiente de força. Trata-se da agitação mecânica ou a agitação térmica do eletrólito, também conhecida por convecção. A difusão é o transporte de espécies sob a influência de gradientes de potencial químico ou de gradiente de concentração. O transporte de espécies sob a influência do campo elétrico é denominado migração [15, 36].

Capítulo 3

GRAFENO: PROPRIEDADES E ASPECTOS ELEMENTARES

Neste capítulo, em 3.1 será feita uma discussão sobre os aspectos elementares do grafeno, a citar, sua estrutura hexagonal e suas ligações químicas. Já nos itens 3.2 e 3.3 serão abordados de maneira mais aprofundada temas sobre a Física do grafeno, tais como a aproximação *tight-binding* no grafeno monocamada, massa cíclotron e densidade de estados. Por fim, no item 3.4, serão expostos três métodos de produção do grafeno, dentre eles a microesfoliação mecânica, a decomposição térmica dos carbetos e, por fim e de maneira mais detalhada, a deposição química na fase de vapor (CVD, sigla em inglês).

3.1) GRAFENO: ASPECTOS ELEMENTARES

Recentemente, o grafeno, que é uma estrutura 2D constituída de átomos de carbono com hibridização sp^2 densamente empacotados numa rede formada por hexágonos, também conhecida como favo de mel, tem chamado a atenção dos pesquisadores uma vez que as suas propriedades ópticas (apresenta transparência em grande parte do espectro eletromagnético), mecânicas, elétricas, térmicas e de transporte balístico podem transformá-lo em um ótimo material para ser utilizado em dispositivos eletrônicos. Além de apresentar boas propriedades físicas, o grafeno, estrutura quimicamente inerte, possui também outra propriedade de grande interesse na escala nanométrica, que é a super hidrofobicidade [24, 25].

A estrutura hexagonal característica do grafeno, ilustrada na figura 3.1, pode ser visualizada como duas sub-redes triangulares interpenetrantes ou como uma rede triangular constituída por dois átomos de carbono por célula unitária. Tais átomos de carbono estão distanciados de seus primeiros vizinhos por aproximadamente $1,42\text{\AA}$ e a eles ligados por fortes ligações covalentes, conferindo assim, uma alta rigidez do ponto de vista mecânico à estrutura do grafeno [44, 45]. Na figura 3.2 pode-se observar a geometria do grafeno e a configuração espacial dos orbitais quando em hibridização sp^2 , sendo que nessa configuração, três dos quatro elétrons de valência do carbono, ou seja, os que se se ligam covalentemente um com os outros, formam os chamados orbitais σ , separados entre si por um ângulo de 120° , localizados no plano do grafeno. Já o quarto elétron de valência não se hibridiza e dá origem a outro orbital, perpendicular ao plano de grafeno, denominado orbital π [44, 46].

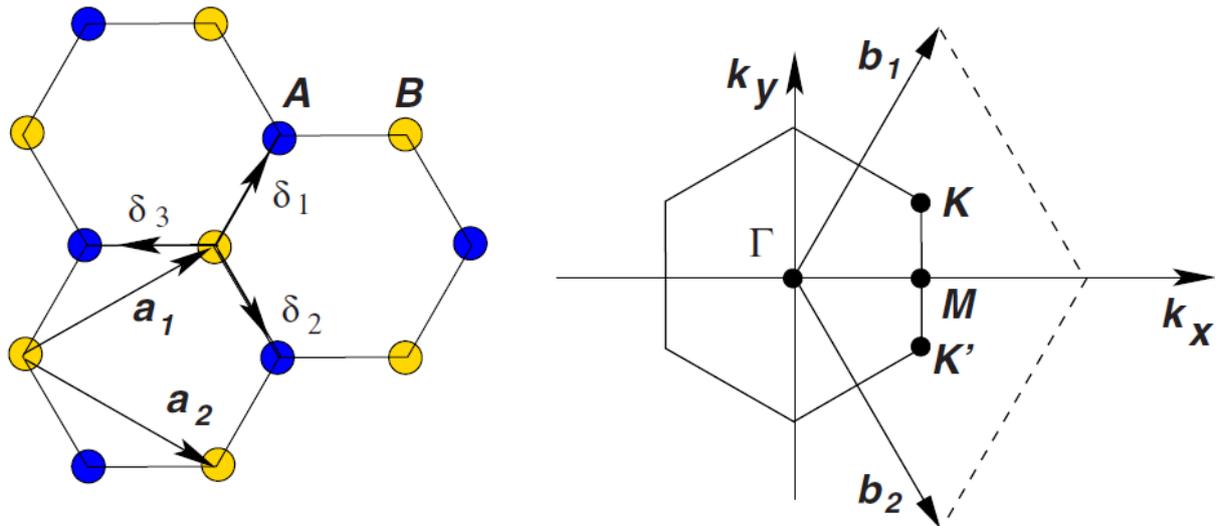


Figura 3.1. Estrutura “favo de mel” e sua primeira zona de Brillouin. **À esquerda:** estrutura da rede do grafeno, constituída de duas sub-redes triangulares interpenetradas (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede e δ_i , para $i = 1, 2$ e 3 , são vetores que ligam os átomos de uma sub-rede aos seus primeiros vizinhos da outra sub-rede). **À direita:** primeira zona de Brillouin, sendo \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 os vetores da rede recíproca. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' [44].

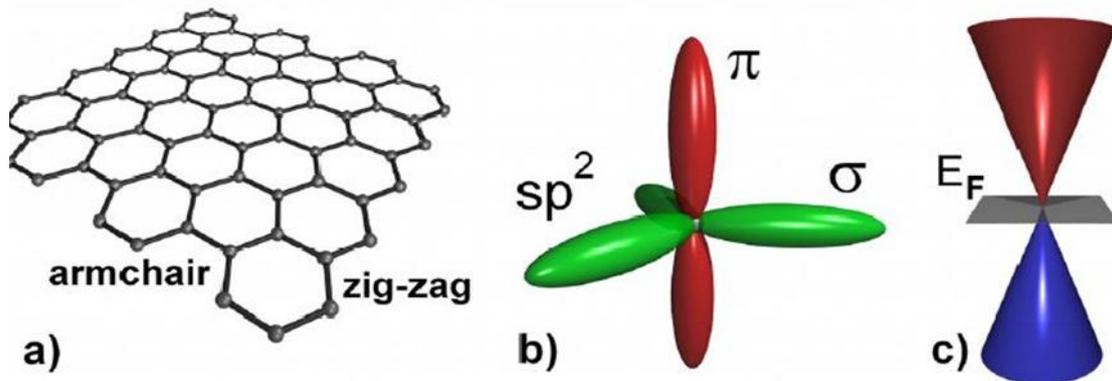


Figura 3.2. (a) Geometria do grafeno; (b) configuração espacial dos orbitais eletrônicos do grafeno e (c) correspondente diagrama de bandas [47].

3.2) GRAFENO MONOCAMADA: APROXIMAÇÃO TIGHT-BINDING

Os vetores da rede direta da estrutura do grafeno, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , podem ser escritos, respectivamente, por [25]

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$$

O termo a é a distância carbono-carbono, que vale aproximadamente $1,42\text{\AA}$. A translação dos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 gera qualquer uma das sub-redes triangulares do grafeno e, conseqüentemente, gera todo o plano grafenítico. A primeira zona de Brillouin do grafeno, devido à simetria da rede direta, também é hexagonal e os vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 da rede recíproca são dados, respectivamente, por [44]:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$$

A zona de Brillouin do grafeno é constituída por seis pontos onde as bandas de condução e valência se tocam. Porém, destes, somente dois deles, denominados de \mathbf{K} e \mathbf{K}' são independentes dos demais, ou seja, os outros quatro pontos são equivalentes a \mathbf{K} e \mathbf{K}' por operações de simetria da rede. Suas posições no espaço recíproco são [44]:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right)$$

As posições no espaço direto dos vetores que ligam os átomos de uma sub-rede aos seus primeiros vizinhos da outra sub-rede são [44]

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = -a(1, 0)$$

enquanto que as coordenadas dos vetores que descrevem o posicionamentos dos segundos vizinhos, também na rede direta, são [44]

$$\delta'_1 = \pm \vec{a}_1, \quad \delta'_2 = \pm \vec{a}_2, \quad \delta'_3 = \pm(\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$$

Os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' são conhecidos por pontos de Dirac porque a descrição dos portadores de carga elétrica com momento próximo a estes pontos é feita pela equação de Dirac em (2+1) dimensões para partículas com massa igual a zero (férmions de Dirac sem massa) [48]. A descrição dos elétrons na estrutura se dá por intermédio de um operador Hamiltoniano do tipo *tight-binding* (equação 3.1) em que serão consideradas as ligações químicas do grafeno muito fortes e possíveis tunelamentos eletrônicos entre os primeiros e segundos átomos vizinhos [44, 45].

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^+ b_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^+ a_{\sigma,j}) - t' \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^+ a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^+ b_{\sigma,j} + a_{\sigma,j}^+ a_{\sigma,i} + b_{\sigma,j}^+ b_{\sigma,i}) \quad (3.1)$$

O termo $a_{i,\sigma}$ ($a_{i,\sigma}^+$) cria ou aniquila um elétron com spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) localizado no sítio \vec{R}_i da sub-rede A, enquanto que uma definição equivalente é usada para a sub-rede B, utilizando – se os operadores $b_{i,\sigma}$ ($b_{i,\sigma}^+$). Já o parâmetro t , cujo valor é aproximadamente igual a 2,8eV, é a energia de *hopping* eletrônico entre os primeiros vizinhos atômicos enquanto que t' é a energia de *hopping* dos elétrons entre átomos da mesma sub-rede (segundos vizinhos). As bandas de energia oriundas deste Hamiltoniano foram investigadas pela primeira vez por P. R. Wallace [49] e são calculadas pela equação 3.2:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}) \quad (3.2)$$

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

O sinal positivo se aplica à banda π^* (condução) enquanto que o sinal negativo se aplica à banda π (valência). O espectro das energias apresenta simetria ao redor de $E=0$ se o termo de *hopping* t' também for nulo, indicando a existência de uma simetria entre elétrons e lacunas, mas nos casos em que t' assume valores finitos, esta simetria é então quebrada tornando as bandas π^* e π assimétricas. A figura 3.3 ilustra toda a estrutura de bandas do grafeno para valores de t e t' não nulos, além de uma ampliação do gráfico da dispersão da energia nas imediações dos pontos de Dirac K e K' da primeira zona de Brillouin [24]. Pode-se obter uma dispersão linear da estrutura de bandas (equação 3.3) expandindo–se o espectro de energias (equação 3.2) ao redor de um dos dois pontos de Dirac, mas considerando–se um momento eletrônico \mathbf{q} , tal que $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, com $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$. Então,

$$E_{\pm}(\vec{q}) \cong \pm v_F |\vec{q}| + O\left[\left(\frac{q}{K}\right)^2\right] \quad (3.3)$$

Na equação 3.3, v_F é a velocidade de Fermi, dada pela expressão $v_F = 3ta/2$, cujo valor é $v_F \cong c/300 \cong 1 \times 10^6$ m/s [50]. O termo a é o parâmetro de rede, isto é, a menor

distância entre átomos de uma mesma sub-rede. A velocidade de Fermi é a velocidade média com a qual os portadores que se encontram na borda da superfície de Fermi se deslocam. Esta velocidade não é constante para todos os portadores devido a flutuações térmicas, quânticas e a interações existentes entre os portadores de carga, mas seu valor desvia pouco do valor acima referido [45].

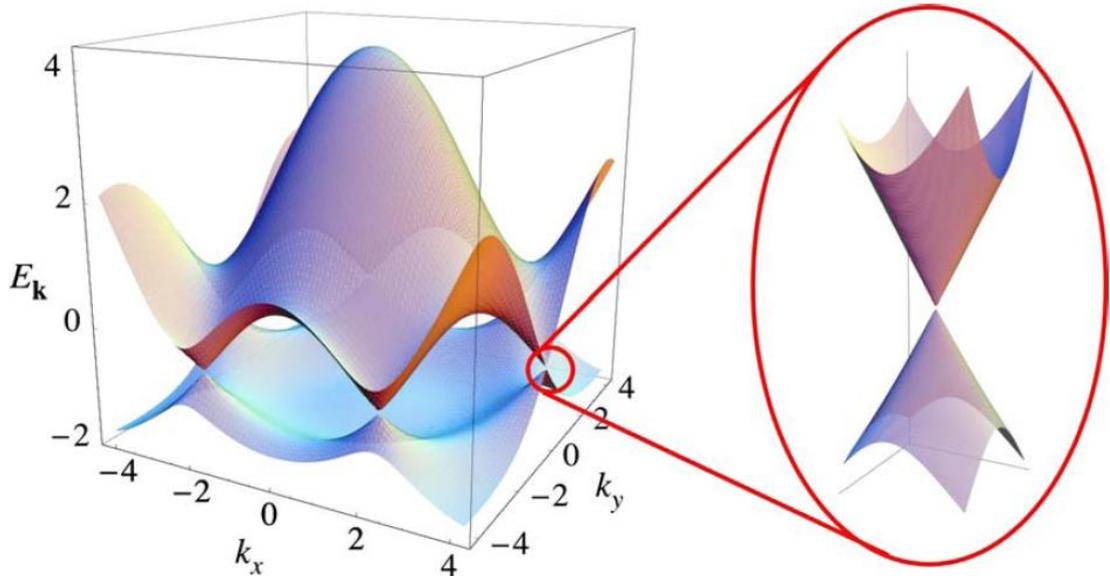


Figura 3.3. Estrutura de bandas de energia na rede do grafeno. À esquerda: espectro de energia para valores finitos de t e t' . À direita: ampliação em torno de um dos pontos onde as bandas se tocam mostra o espectro cônico linear sem *gap* em torno dessa região [44].

O valor de t' não é bem determinado, mas cálculos *ab initio* [50] mostram valores na faixa $0,02t \leq t' \leq 0,2t$, dependendo dos parâmetros da aproximação *tight-binding*. Nestes cálculos está incluso o efeito do *hopping* eletrônico entre os terceiros vizinhos, cujo valor está em torno de 0,07eV. Uma aproximação *tight-binding* realizada num experimento de ressonância cíclotron determinou um valor em torno de 0,1eV para o termo t' [51]. A relação entre o momento eletrônico (\mathbf{q}) e a energia em cristais é dada pela equação 3.4

$$E(\vec{q}) = \frac{q^2}{2m^*} \quad (3.4)$$

em que m^* é a massa efetiva dos portadores de carga elétrica. Tal relação conduz a uma velocidade de Fermi dependente da energia dos portadores de carga, determinada matematicamente pela equação 3.5

$$v_F = \frac{k}{m} = \sqrt{\frac{2E}{m^*}} \quad (3.5)$$

Pode-se concluir que a velocidade dos portadores muda consideravelmente com a energia, sendo esta situação muito distinta daquela encontrada no grafeno onde a velocidade de Fermi é constante e independente da energia dos portadores. O espectro linear de energias do grafeno nas proximidades dos pontos de Dirac nos conduz ao fato de que os portadores de carga, nesta estrutura, não são descritos pela equação de Schrödinger como nos sistemas de dispersão quadrática já que, para baixas energias, a dinâmica dos portadores é descrita pela equação de Dirac em (2+1) dimensões para partículas de massa nula. Esta equação, tipicamente de altas energias, descreve a dinâmica de férmions, sendo uma equação de onda relativística que possui invariância relativística [48].

3.3) MASSA CÍCLOTRON E DENSIDADE DE ESTADOS

A dispersão de energia nas proximidades dos pontos de Dirac da estrutura do grafeno, descrita matematicamente pela equação 3.3, assemelha-se à energia de partículas ultra-relativísticas. Como consequência imediata deste fato, tem-se que a massa cíclotron dos portadores de carga depende da raiz quadrada da densidade de estados eletrônicos [52,53], sendo a massa cíclotron m^* definida pelo modelo semiclássico [54] abaixo:

$$m^* = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\partial A(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (3.6)$$

A função $A(E)$ corresponde à área, no espaço recíproco k , determinada pelas órbitas dos portadores na presença de um campo magnético externo perpendicular à superfície. A partir da relação de dispersão (3.3), obtêm-se:

$$A(E) = \pi q(E)^2 = \pi \frac{E^2}{v_F^2} \quad (3.7)$$

Das equações 3.6 e 3.7, conclui-se que a massa cíclotron é dada por

$$m^* = \frac{E_F}{v_F^2} = \frac{k_F}{v_F} \quad (3.8)$$

A densidade eletrônica no grafeno n está relacionada com o momento de Fermi k_F por k_F^2/π , já incluídas as contribuições dos pontos de Dirac \mathbf{K} e \mathbf{K}' e do spin dos portadores. A massa cíclotron pode ser escrita em termos de n :

$$m^* = \frac{\sqrt{\pi}}{v_F} \sqrt{n} \quad (3.9)$$

O ajuste da equação 3.9 aos dados experimentais, ilustrado na figura 3.4, permite–nos obter uma estimativa para a velocidade de Fermi e para o parâmetro de *hopping* t em, aproximadamente, 10^6 m/s e 3eV, respectivamente. A observação desta dependência da massa cíclotron com \sqrt{n} constitui a evidência mais direta para a existência de quase – partículas sem massa de Dirac e espectro linear no grafeno [51,52,53,55]. No caso de um espectro parabólico (ou quadrático), como ocorre quando a descrição dos portadores é realizada por meio da equação de Schrödinger, a massa cíclotron é constante, ou seja, não dependendo de n .

A densidade de estados eletrônicos no grafeno pode ser obtida analiticamente considerando – se $t' = 0$ na equação 3.1. Próximo aos pontos de Dirac, onde a dispersão de energia é linear, a densidade de estados eletrônicos por célula unitária é dada por [56]:

$$\rho(E) = \frac{2A_C}{\pi} \frac{|E|}{v_F^2} \quad (3.10)$$

onde A_C é a área da célula unitária, dada por $3\sqrt{3}a^2/2$. Na equação 3.10 está inclusa degenerescência de quatro devido ao spin dos portadores e à degenerescência entre os dois cones de Dirac, também chamada de degenerescência de vale [45].

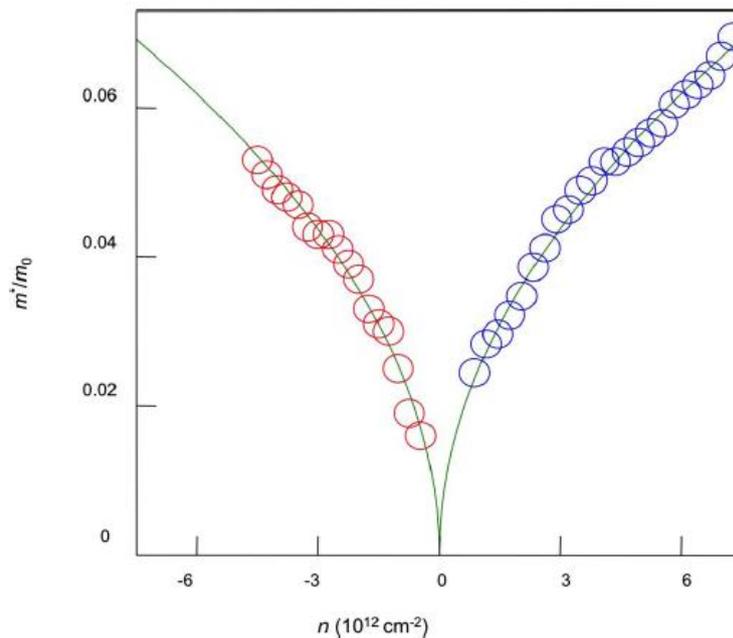


Figura 3.4: Massa ciclotron de portadores de carga no grafeno em função da densidade de estados n . Valores positivos e negativos de n correspondem a elétrons e lacunas, respectivamente. Os círculos azuis e vermelhos são os dados experimentais e m_0 é a massa do elétron livre [52].

3.4) MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO GRAFENO

3.4.1) Micro esfoliação mecânica

Desenvolvido inicialmente por Geim e Novoselov, este processo de produção do grafeno utiliza o HOPG (grafite pirolítico altamente orientado) como elemento precursor [57,58]. Esfolia-se o HOPG com uma fita adesiva, e em seguida, gruda-se a mesma em um substrato de dióxido de silício com 100 ou 300nm [59], pressionando-a levemente contra o substrato para que ocorra a adesão do grafeno. Os resíduos de fita adesiva podem ser retirados com acetona, aquecendo a amostra em vácuo ou em atmosfera de argônio e hidrogênio [46]. Estas são duas espessuras de SiO_2 características, pois com elas, é possível identificar os flocos (*flakes*) de grafite com poucas camadas e os grafenos, utilizando-se, para tal, um microscópio óptico. Um contraste entre a amostra à base de carbono e o substrato de SiO_2 ocorre em função de uma diferença de caminho óptico entre a região com e sem amostras de grafite ou grafeno [59].

O método da micro esfoliação mecânica pode produzir flocos de grafeno ou de grafite com poucas camadas de boa qualidade (poucos defeitos e poucas impurezas), com dimensões que podem variar de $10\mu\text{m}$ a 1mm , aproximadamente [60]. Logo, este método de obtenção de grafeno possui uma limitação: não pode ser utilizado na produção deste tipo de amostra em escala industrial. Na figura 3.5, são apresentados um resumo esquemático do processo de produção do grafeno obtido a partir da microesfoliação mecânica do HOPG e uma imagem de um floco de grafeno monocamada produzido pelo referido método e aderido sobre um substrato de Si/SiO_2 .

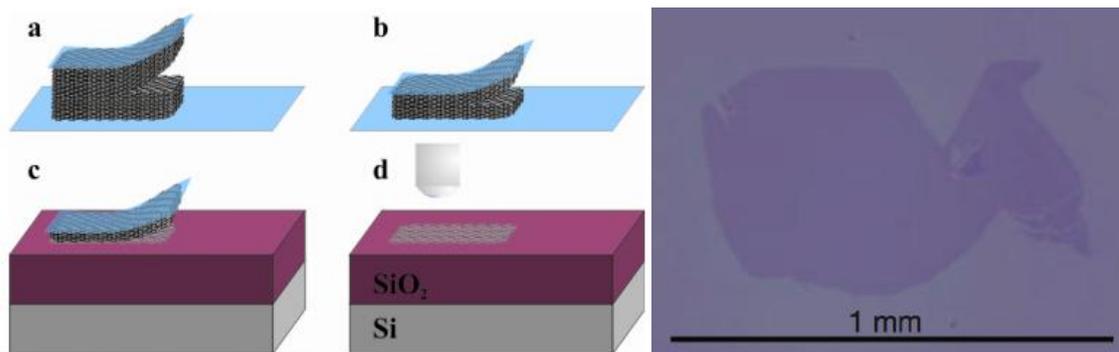


Figura 3.5. (Esquerda) Processo de clivagem micromecânica. Um *flake* espesso de grafite é clivado em (a) e afinado por múltiplas clivagens em (b), utilizando uma fita adesiva. A última clivagem ocorre sobre o substrato em (c), deixando uma amostra ultrafina de grafite sobre sua superfície (d) [61]. **(Direita)** Monocamada de grafeno produzida por esfoliação mecânica e aderida sobre um substrato de Si/SiO₂ [57].

3.4.2) Decomposição térmica de carbetos

A decomposição térmica de carbetos é uma das técnicas mais populares de crescimento de grafeno. O carbono é um elemento químico que forma uma grande quantidade de ligações com outros elementos da tabela periódica, além de possuir um alto valor de ponto de fusão que depende de sua forma alotrópica [62]. Os carbetos, por sua vez, são cristais binários em que um dos elementos de sua composição é o carbono. Logo, uma forma de se produzir grafeno (ou grafite) é aquecer o carbeto de forma que os átomos do outro elemento químico, que não o carbono, sublimem. Como consequência, o carbono remanescente pode se religar na forma de grafeno [62].

O carbeto mais utilizado para esse fim é o de silício monocristal (6H - SiC) [63]. Os processos de sublimação, em geral, são realizados em vácuo em temperaturas que podem variar de 1000°C a 1300°C, ou em atmosfera inerte controlada de argônio, entre 1600°C e 2000°C [64,65]. Existem, também, alguns casos em que a pressão de argônio é variada durante a realização do processo, provocando como consequência, um efeito de variação na temperatura durante o crescimento do grafeno, podendo alterar o número de monocamadas crescidas [66,67]. Este grafeno, crescido em SiC, é epitaxial, podendo ser feito em ambas as faces do carbeto (Si ou C), com características próprias de crescimento em cada uma das faces [62].

A possibilidade de se obter grafeno a partir de um substrato viabiliza sua aplicação na indústria micro e nanoeletrônica, uma vez que a grande vantagem desse método é o fato de o

carbeto de silício já servir como substrato, eliminando, com isso, a etapa de transferência, como no caso do crescimento por CVD. Como desvantagem, tem-se a dificuldade no controle da espessura e da uniformidade do filme [68].

3.4.3) Deposição química na fase de vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*)

Em contraste à decomposição térmica do carbeto de silício em que o carbono já está presente no próprio substrato, no processo de deposição química na fase de vapor (CVD), o carbono é fornecido por intermédio de um gás que, com o auxílio de um substrato metálico usado como catalisador, permite a formação e o crescimento do grafeno [69]. Mais especificamente, na deposição química a vapor, uma superfície metálica é colocada dentro de um forno com um gás à base de carbono. Quando a temperatura específica e necessária é atingida, a molécula do gás é dissociada e o carbono, então, adere à superfície do metal, formando o grafeno. A superfície metálica tem função tanto de catalisar a quebra da molécula do gás quanto capturar o carbono [62].

Diferentes metais foram utilizados neste processo como catalisadores, dentre eles, Ir, Ni, Cu, Ni, além de vários tipos de gases, tais como metano, etileno e benzeno, sendo que resultados diferentes eram produzidos para cada tipo de gás ou catalisador utilizado. Os diferentes resultados eram, por exemplo, variação no número de camadas do grafeno, extensão da área produzida, qualidade estrutural e continuidade, ou não, da estrutura carbônica sobre os degraus ou defeitos do substrato [64,65]. Atualmente, os metais mais utilizados são o cobre [70] e o níquel [71] devido aos seus custos relativamente baixos e à baixa solubilidade de carbono, o que torna estes materiais ideais para se estudar a cinética de crescimento do grafeno. Na figura 3.6 são mostrados diferentes grãos de grafeno crescidos por CVD sobre cobre (grafeno CVD/cobre) em diferentes condições do gás utilizado, que neste caso, é o metano. Variou-se a temperatura do sistema, o fluxo e a pressão parcial do gás [72].

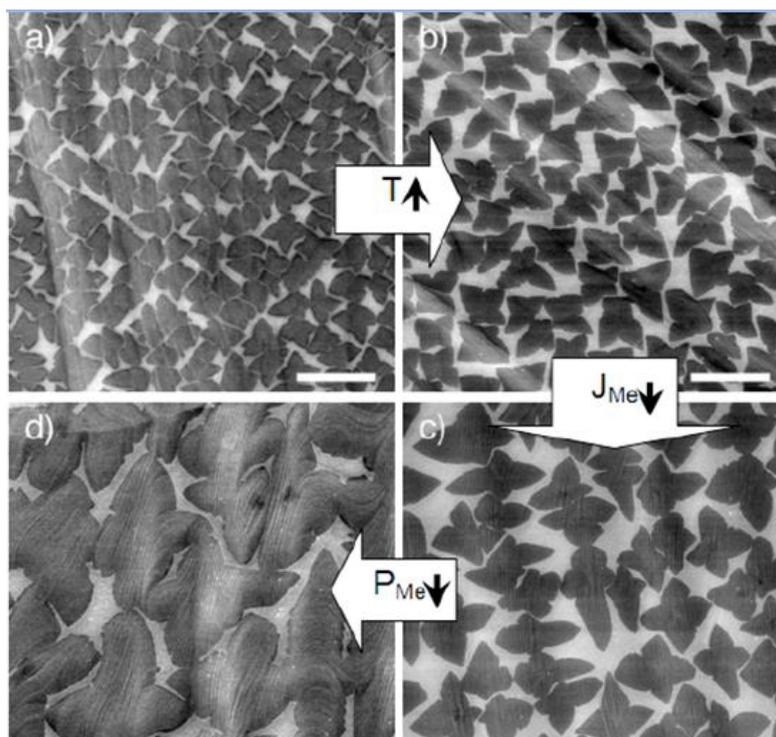


Figura 3.6. Controlando as dimensões dos domínios do grafeno crescidos por CVD. Efeitos da temperatura, do fluxo de metano e da pressão parcial do gás. Barra da escala: 10 μ m [72].

3.4.3.1) Síntese de grafeno CVD em níquel

Para o crescimento de grafeno CVD sobre filmes de níquel policristalino, de um modo geral, há a necessidade de se fazer um tratamento térmico em atmosfera de Ar/H₂ a 900 – 1000°C com o intuito de se aumentar o tamanho dos grãos de níquel, neste caso para, em seguida, expor o substrato a uma mistura gasosa à base de H₂/CH₄. É justamente nesta etapa do processo em que ocorre a decomposição dos hidrocarbonetos e a difusão dos átomos de carbono para o interior do filme de níquel, formando uma solução sólida. Em comparação com o cobre, o níquel apresenta uma solubilidade relativamente maior ao carbono a temperaturas mais elevadas, sendo que esta solubilidade decresce com a diminuição da temperatura. Logo, durante o processo de resfriamento do substrato, os átomos de carbono se difundem para fora da solução sólida Ni-C, precipitando-se sobre a superfície do níquel e formando, assim, o filme de grafeno [73].

O crescimento do grafeno sobre o níquel através do processo de CVD, bem como sua qualidade, pode ser afetada por alguns fatores, a citar, a taxa de resfriamento do sistema e a microestrutura do filme de níquel utilizado como substrato catalisador. Taxas de resfriamento da ordem de 10°C/s produzem uma otimização no processo de segregação do carbono e contribuem para a formação de estruturas de grafeno constituídas por poucas monocamadas,

sendo que esta estrutura carbônica formada numa área de 1cm^2 é, em sua maioria, contínua e monocamada, mas com regiões constituídas de grafenos com algumas poucas camadas [73].

As nucleações dos grafenos multicamada crescidos sobre o níquel por CVD ocorrem preferencialmente nas fronteiras dos grãos do metal, uma vez que estas são os defeitos mais pronunciados na estrutura do substrato de níquel policristalino. Porém, um importante fato associado à melhora na qualidade do grafeno produzido por CVD sobre o níquel está na questão do tratamento térmico do substrato. Um tratamento térmico a 1000°C em atmosfera de hidrogênio, além de aumentar o tamanho dos grãos de níquel, elimina eventuais impurezas em sua estrutura, produzindo um aumento na qualidade do grafeno nele crescido [73].

Embora o níquel policristalino seja um substrato bastante adequado para a síntese de grafeno pela técnica CVD, o percentual e as dimensões de regiões constituídas unicamente por grafeno monocamada ainda são limitadas pela qualidade dos filmes de níquel, especialmente pelo tamanho dos grãos do metal após o procedimento de tratamento térmico. Com o intuito de se melhorar a uniformidade das estruturas de grafeno, substratos de níquel (111) tipo monocristal de superfície mais lisa e suave podem ser usados como substratos catalisadores. Na figura 3.7, têm-se as ilustrações comparativas entre os substratos de níquel mono e policristalino (figura 3.7(a) e (d)), a comparação entre as microscopias ópticas do grafeno crescido sobre os dois tipos de níquel citados anteriormente (figura 3.7(b) e (e)) e os mapeamentos micro-Raman da superfície dos grafenos crescidos nos diferentes substratos de níquel (figura 3.7(c) e (f)). A imagem obtida por microscopia óptica do grafeno crescido em níquel(111) mostra uma superfície plana e com relativa uniformidade de cor (praticamente toda amarela clara (figura 3.7(b)), enquanto que a imagem óptica ilustrada na figura 3.7(e) mostra uma superfície relativamente rugosa com muitos grãos escuros, que indicam múltiplas regiões constituídas por grafenos multicamadas, crescidas em níquel policristalino. Uma análise mais detalhada da superfície dos grafenos produzidos por CVD sobre o níquel através da técnica micro-Raman revela que a área de cobertura do metal por grafeno monocamada, quando crescido sobre um monocristal de níquel, chega a ser 91,4% de uma superfície de $50\mu\text{m}$ por $50\mu\text{m}$ (figura 3.7(c)), enquanto que o crescido sobre níquel policristalino atinge um percentual equivalente a 72,8% de uma área também de $50\mu\text{m}$ por $50\mu\text{m}$ (figura 3.7(f)) [73]

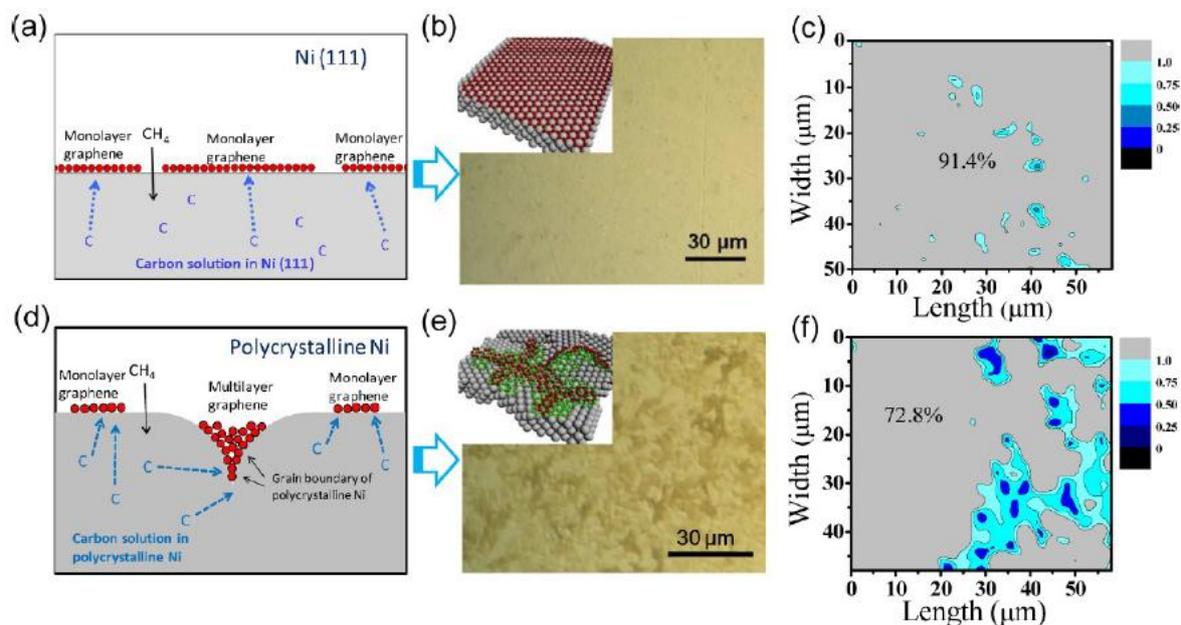


Figura 3.7. Figura esquemática (a) do substrato de níquel(111) e (d) do substrato de níquel policristalino; microscopia óptica do grafeno crescido por CVD (b) sobre níquel(111) e (e) sobre níquel policristalino; percentual de monocamadas/bicamadas da superfície do grafeno crescido por CVD, obtido pela técnica micro-Raman (c) sobre níquel(111) e (f) sobre níquel policristalino [73].

3.4.3.2) Síntese de grafeno CVD em cobre

Além do níquel, pesquisadores utilizaram substratos metálicos alternativos com diferentes solubilidades ao carbono e diferentes efeitos catalíticos, na tentativa de crescimento de grafeno pelo método CVD. Os substratos utilizados foram o cobre [70], o rutênio [74], o irídio [75], a platina [76], o cobalto [77,78], o paládio [79] e o rênio [80]. O estudo original sobre o crescimento de monocamadas de grafeno de alta qualidade sobre filmes de cobre policristalino [70] atraiu a atenção de muitos pesquisadores pelas inúmeras vantagens que o referido processo apresenta em relação aos demais anteriormente referenciados, a citar, o fácil controle na formação das camadas de grafeno pelo fato de o carbono apresentar baixa solubilidade em cobre e a facilidade no processo de transferência para outros substratos.

O método de crescimento de monocamadas de grafeno sobre cobre reportado por Ruoff e colaboradores [70], em resumo, utiliza como substrato catalisador folhas de cobre policristalino com 25μm de espessura e um forno de paredes aquecidas. Inicialmente, as folhas de cobre são colocadas no interior do forno e, então, são tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio a 1000°C, a 2 sccm e 40 mTorr de pressão. Em seguida, por aproximadamente 30 minutos, uma mistura de H₂ (2 sccm)/CH₄ (35 sccm) a uma pressão de 500 mTorr atua no sistema com o intuito de se iniciar o processo de crescimento do grafeno.

Após a formação de uma contínua camada de grafeno sobre a folha de cobre, o sistema deverá ser resfriado até a temperatura ambiente. Na figura 3.8, têm-se uma esquematização do processo de crescimento de grafeno pelo método CVD sobre cobre, reportado por Rouff e colaboradores [70].

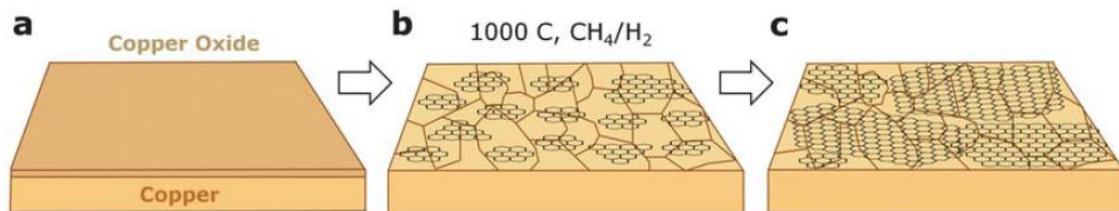


Figura 3.8. Ilustração esquemática dos três principais estágios do crescimento de grafeno em cobre por CVD: (a) folha de cobre com óxido nativo; (b) exposição da folha de cobre à atmosfera de H_2/CH_4 a $1000^\circ C$, que conduz à nucleação de ilhas de grafeno; (c) crescimento e coalescimento das ilhas de grafeno com diferentes orientações da rede [81].

Pelo processo descrito por Rouff e colaboradores [70], alguns “degraus” são formados na superfície do cobre durante o tratamento térmico, bem como rugosidades na superfície do grafeno devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica da estrutura carbônica e do cobre. Estas rugosidades surgem, preferencialmente, nos contornos de grão do metal catalisador, proporcionando, assim, a existência de um filme de grafeno homogêneo e contínuo entre os contornos de grão e, por consequência, na maior parte de toda a superfície de recobrimento. Numa região com área de aproximadamente $1cm^2$, após a realização de um mapeamento Raman, verificou-se a predominância de grafeno monocamada ($\sim 95\%$) com pequenas frações de grafeno bicamada ($\sim 4\%$) e multicamadas ($< 1\%$). Na figura 3.9, tem-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, em diferentes instantes de tempo da produção de grafeno CVD sobre cobre, bem como os detalhes das rugosidades e dos degraus gerados no cobre durante o processo.

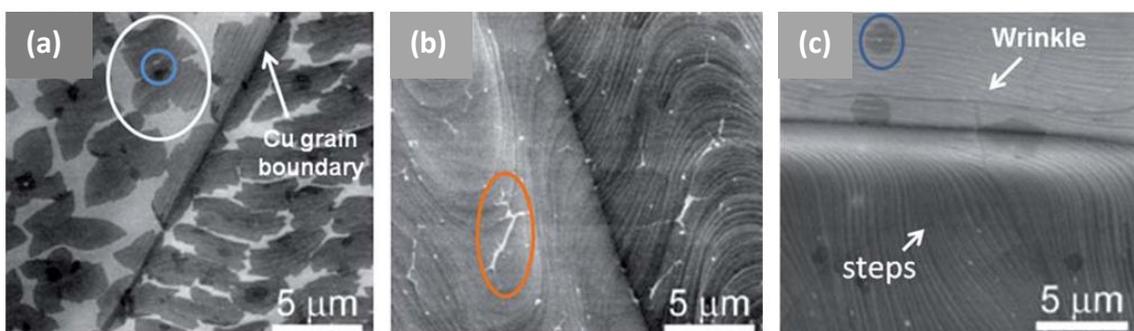


Figura 3.9. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do grafeno em cobre, crescido por CVD em diferentes tempos: (a) 1 minuto; (b) 2,5 minutos; (c) 10 minutos [70,81]. Em (a), tem-se

no detalhe em azul, um possível sítio de nucleação de grafeno, e em branco um grão de grafeno. Em (b), pode-se verificar no interior da elipse laranja, o detalhe de uma região livre de domínios de grafeno, que ainda não se juntaram devido ao tempo insuficiente para fazer o recobrimento total da superfície. Já em (c) tem-se os detalhes dos degraus gerados no cobre durante o tratamento térmico, bem como as ranhuras e alguns domínios (em azul) de bicamadas de grafeno.

3.4.3.3) Transferência de filmes de grafeno CVD para substratos isolantes

Tanto o grafeno crescido por CVD sobre o níquel quanto o crescido sobre o cobre podem ser transferidos para outros substratos, a citar o SiO₂/Si, o vidro e o polietileno, todos mais comumente utilizados para aplicações em nanoeletrônica e em dispositivos fotovoltaicos por serem substratos isolantes, a partir da remoção de seu substrato catalisador.

Um diagrama esquemático do processo de transferência é ilustrado na figura 3.10. Primeiramente, ainda sobre o substrato catalisador, recobre-se o grafeno com uma fina camada de polimetilmetacrilato (PMMA) através do processo de *spin coating* para, em seguida, realizar a cura do sistema cobre/grafeno/PMMA a uma temperatura de 120°C, com o intuito de se evaporar o solvente presente no polímero de cobertura (figura 3.10(b)). O substrato metálico catalisador é, então, removido por meio de ataque químico, utilizando-se uma solução à base de perclorato de ferro ou à base de persulfato de amônia, permitindo, assim, que o filme de grafeno recoberto por PMMA, fique livre e preparado para ser colocado sobre outro substrato (figura 3.10(b)) [73].

Porém, antes da adesão ao novo substrato, o grafeno/PMMA deverá ser lavado em vários banhos consecutivos de água deionizada para que qualquer resíduo da solução responsável pela corrosão do metal catalisador seja eliminado e, em adição a este processo, recomenda-se que o novo substrato seja previamente limpo em plasma de Ar/O₂. Após a limpeza em plasma, deve-se colocá-lo cuidadosamente no interior do recipiente com água deionizada e logo abaixo do filme grafeno/PMMA para, em seguida com uma seringa, ir retirando-se a água do recipiente até que o grafeno seja completamente aderido ao substrato (figura 3.10(c)) [73].

Após a adesão, o novo substrato/grafeno/PMMA deve ser seco, em condições de temperatura e pressão ambiente durante 24 horas, uma vez que todo resíduo de água que por ventura tenha ficado entre o substrato e o grafeno deve ser removido por completo. Depois da água remanescente ser evaporada, o PMMA deverá ser dissolvido (figura 3.10(d)) para que o grafeno possa ser, enfim, utilizado. A remoção deverá ser feita por sucessivos banhos de

acetona a 40°C – 50°C durante 20 minutos. Recomenda-se que, após os banhos de acetona, o grafeno seja limpo em álcool isopropílico e seco com um fluxo constante e suave de N₂ [73].

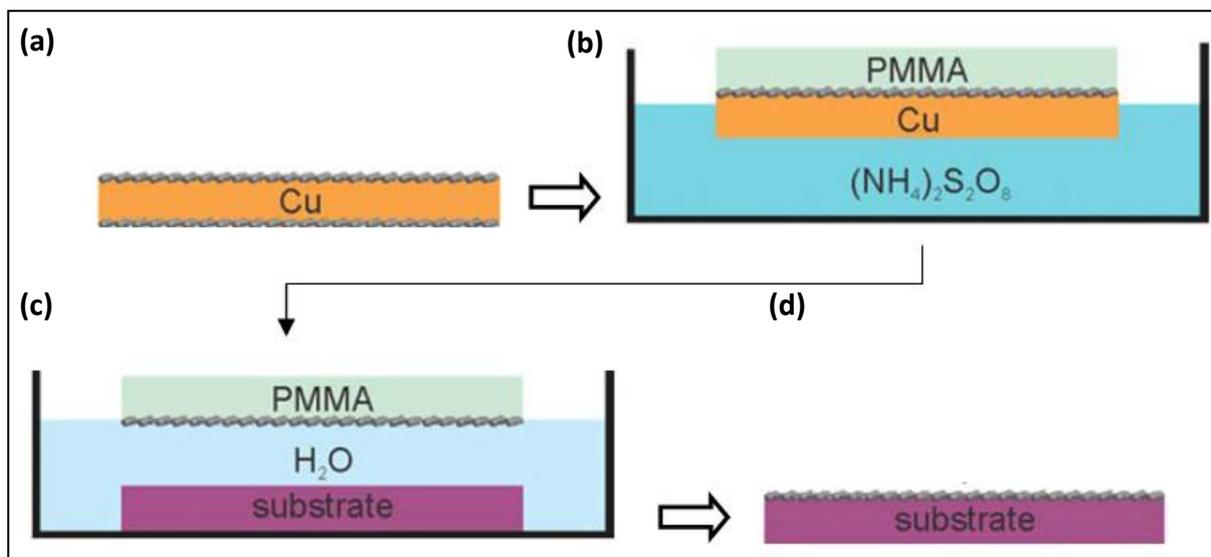


Figura 3.10. Diagrama esquemático do processo de transferência do grafeno crescido por CVD sobre cobre para um substrato arbitrário: **(a)** grafeno crescido sobre cobre; **(b)** cobertura do grafeno CVD com polimethylmetacrilato (PMMA) já imerso numa solução responsável pela dissolução do cobre; **(c)** cobre já totalmente dissolvido, fazendo com que o filme de grafeno/PMMA fique separado do novo substrato por uma lâmina de água deionizada; **(d)** Grafeno CVD já aderido ao novo substrato e com o PMMA já dissolvido por banhos em acetona aquecida [70].

Na figura 3.11, tem-se as ilustrações de três grafenos crescidos por CVD sobre cobre e transferidos, pelo método anteriormente descrito, para um substrato de SiO₂/Si (figura 3.11(a)), para um substrato de vidro (figura 3.11(b)) e para um substrato de polietileno (figura 3.11(c, d, e)), sendo a área de grafeno transferida, nos casos (a) e (b), de aproximadamente 1,0 cm², enquanto que a do grafeno sobre polietileno, ilustrada em (c), é de aproximadamente 25 cm². Em (d) e (e), são apresentadas camadas múltiplas de grafeno com grandes áreas superficiais, transferidas para o polietileno.

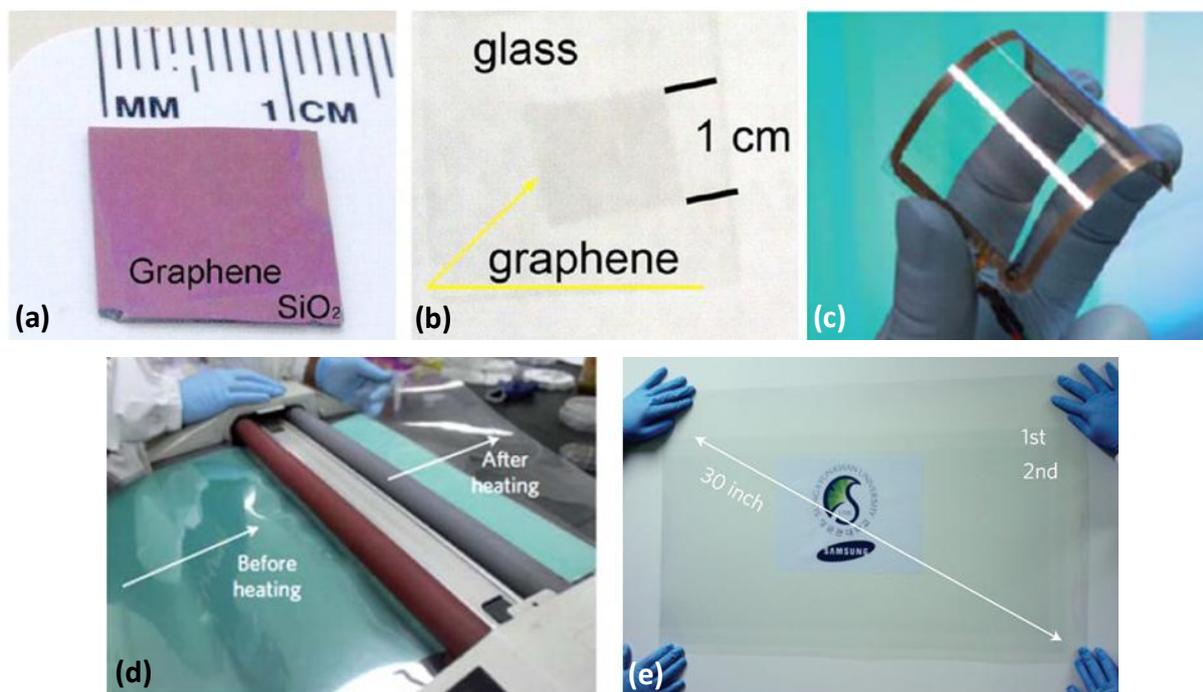


Figura 3.11. Grafeno crescido por CVD sobre cobre e transferido para os seguintes substratos: **(a)** SiO₂/Si; **(b)** vidro; **(c, d, e)** polietileno [70,81].

Já na figura 3.12, tem-se um comparativo entre dois grafenos produzidos por CVD e que foram transferidos para um substrato de SiO₂/Si, sendo o ilustrado na figura 3.12(a) crescido sobre níquel como catalisador enquanto o ilustrado na figura 3.12(b) crescido sobre cobre como catalisador. Das imagens obtidas por microscopia óptica dos grafenos transferidos para o substrato de SiO₂/Si, conclui-se que o grafeno crescido sobre níquel policristalino apresenta muitos flocos de multicamadas enquanto que o grafeno crescido sobre cobre policristalino é caracterizado por apresentar uma monocamada bastante uniforme, fato este confirmado pela espectroscopia Raman, bem como a presença de bicamadas e multicamadas de grafeno quando crescido sobre níquel, conforme ilustrado nas figuras 3.12(c) e 3.12(d), respectivamente [73].

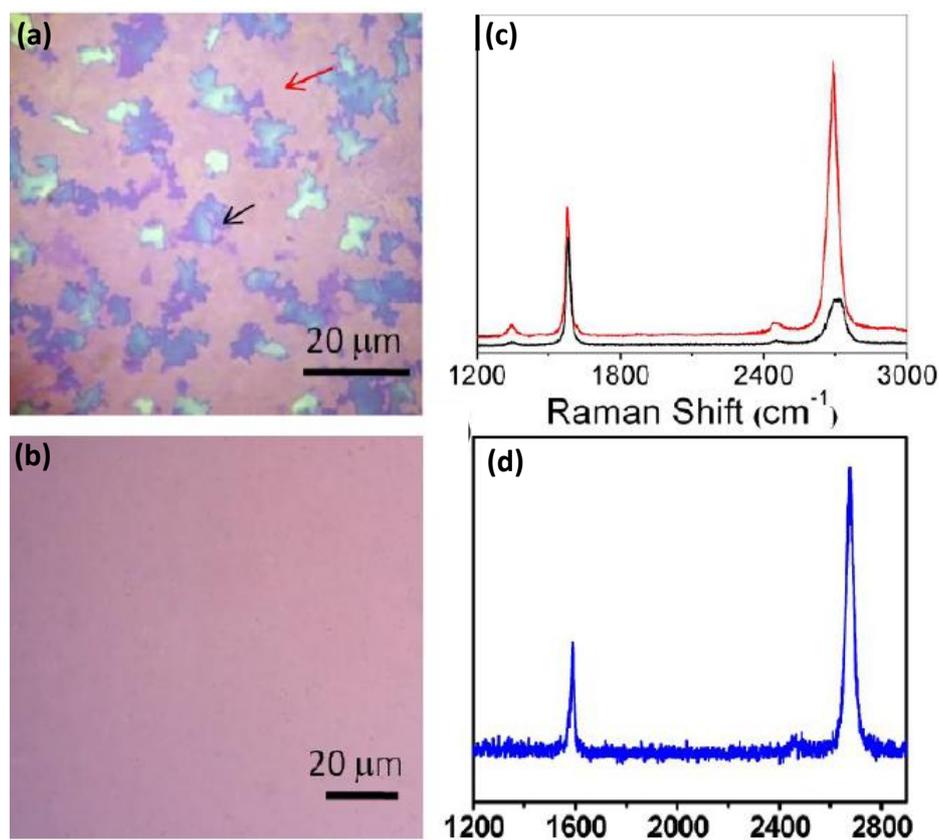


Figura 3.12. Imagens obtidas por microscopia óptica do grafeno transferido para o SiO_2/Si a partir (a) do níquel como catalisador e (b) do cobre como catalisador. Espectro Raman coletado do grafeno sintetizado usando (c) o níquel como catalisador e (d) o cobre como catalisador [70,81].

Neste trabalho, foi utilizado o grafeno CVD, crescido por CVD sobre cobre e posteriormente transferido para um substrato isolante de dióxido de silício, produzido pela empresa europeia *Graphenea*[®], como eletrodo de trabalho para a realização de eletrodepósitos de cobalto. Detalhes sobre a morfologia da estrutura carbônica, bem como sobre suas propriedades físicas e eletroquímicas, serão amplamente discutidos no capítulo 5 deste trabalho.

Capítulo 4

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, serão descritas algumas das técnicas experimentais que foram utilizadas neste trabalho, com uma ênfase maior dada ao sistema de fabricação das amostras por eletrodeposição e ao sistema de medidas magnéticas, o magnetômetro de campo de gradiente de força alternado (AGFM) adaptado especificamente para a realização de medidas eletroquímicas *in-situ*. Também serão descritas de maneira breve a espectroscopia Raman (RAMAN), a espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS), a microscopia de varredura por sonda nos modos *tapping* (TM), *Kelvin probe force microscopy* (KPFM) e *scanning probe microscopy* (SCM). As espectroscopias Raman foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; as análises por XPS foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte; A microscopia de força atômica no modo *tapping* foi realizada no Laboratório de Magnetismo, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, enquanto que as outras duas modalidades de microscopia foram realizadas no Laboratório de Ciência de Superfície (LCS - LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), localizado na cidade de Campinas. Outras técnicas menos utilizadas não serão discutidas.

4.1) SISTEMA PARA PRODUÇÃO DE AMOSTRAS E MEDIDAS MAGNÉTICAS

Trabalhos anteriores de doutoramento (2002 e 2007), sob os pontos de vista da eletrodeposição e do magnetismo, realizados no Laboratório de Magnetismo (LAM) do Instituto de Física da UFRGS consistiram, basicamente, nas análises magnética e estrutural de filmes ultrafinos de Fe, Ni e Co eletrodepositados sobre Au(111) [15] e no estudo das propriedades magnéticas de filmes ultrafinos eletrodepositados que apresentam magnetização perpendicular [16].

Com a proposta do presente trabalho, que objetiva a produção de nanoestruturas de cobalto eletrodepositadas sobre grafeno e suas análises magnéticas *in-situ*, o sistema de eletrodeposição foi totalmente remontado, bem como todos os principais programas controladores básicos deste, elaborados em Labview[®]. Foi montado, também, um novo

magnetômetro de gradiente de força alternado (AGFM), em que o sistema de eletrodeposição foi a ele acoplado, permitindo assim, a realização de medidas magnéticas em tempo real durante o processo de eletrodeposição.

4.1.1) Magnetômetro de gradiente de força alternado (AGFM)

A caracterização magnética das nanoestruturas produzidas no decorrer deste trabalho foi feita com AGFM *in-situ*, também conhecido por AGFM eletroquímico (EC – AGFM / AGFM *In-situ*).

O AGFM é um instrumento sensível e apropriado para a realização de medidas de magnetização e de momento magnético de amostras micro [82,83] e nanométricas em CNTP. Seu funcionamento baseia-se na força magnética (\mathbf{F}_M) que um determinado material que apresenta momento magnético (\mathbf{m}) sofre quando submetido a um gradiente de campo magnético $\nabla\vec{H}$. O referido gradiente é produzido por bobinas de gradiente acopladas ao sistema na configuração de par de Maxwell, ligadas em série e em oposição com o intuito de se produzir o máximo gradiente entre elas. Tais bobinas são alimentadas por um gerador de funções de corrente alternada. A amostra, então, é colocada entre as bobinas de gradiente e aplica-se um campo magnético \mathbf{H}_{DC} . Quando submetida a um gradiente alternado, a amostra que apresenta magnetização sofre a ação de uma força magnética \mathbf{F}_M , também alternada no tempo e matematicamente descrita pela equação 4.1 [15, 16, 84]:

$$\vec{F}_M = \vec{m} \times \nabla \vec{H} \quad (4.1)$$

A amostra magnética deve ser colocada no extremo inferior de uma haste constituída de vidro pirex, enquanto que o extremo superior da haste deverá estar acoplado a um cristal piezoelétrico conversor de sinais mecânicos, no caso de vibração da haste, em sinais elétricos de tensão. Este sinal de tensão é proporcional a \mathbf{F}_M , que também é proporcional à componente da magnetização na direção do campo \mathbf{H}_{DC} aplicado pelo eletroímã.

O eletroímã gera o campo magnético H_{DC} que magnetiza a amostra, enquanto que as bobinas de gradiente geram o gradiente de campo alternado. Já o sinal de tensão, que é proporcional à magnetização, é medido por um amplificador sensível à fase (*lock-in*) capaz de detectar variações de tensão da ordem de nV, como as geradas por quantidades correspondentes a ilhas de monocamadas de material magnético [16]. Ajusta-se a frequência

de oscilação do gradiente de campo magnético aos da frequência de ressonância de todo o sistema mecânico haste/piezoelétrico constituinte do AGFM, buscando otimizar a razão sinal-ruído [15,16,84].

Em virtude do AGFM apresentar alta sensibilidade e por possuir a ressonância de seu sistema mecânico em faixas de frequência das ondas sonoras, o mesmo foi montado sobre uma bancada anti-vibração, conforme pode ser verificado nas figuras 4.1(b) e 4.1(c). Na figura 4.1(a) é apresentado o diagrama esquemático de um AGFM semelhante ao utilizado neste trabalho.

De maneira mais detalhada, tem-se que uma fonte de corrente alimenta o eletroímã gerador do campo H_{DC} , enquanto que o gerador de funções alimenta as bobinas de gradiente e envia um sinal elétrico para um *lock-in* para que o mesmo faça com que as fases das bobinas e do sistema como um todo sejam as mesmas durante todo o processo de medida; a fonte de corrente e o voltímetro fazem circuito com o sensor Hall, que mede os valores de H_{DC} gerados pelo eletroímã. Já o *lock-in* tem o papel de receber e medir o sinal elétrico oriundo do piezoelétrico, controlar a fonte de corrente e de ser a interface de comunicação entre o computador e o sistema de medidas magnéticas [75].

Os equipamentos utilizados na montagem do AGFM *in-situ* foram um eletroímã GMW Magnet Systems, modelo 3470, alimentado por uma fonte de tensão analógica marca KEPCO BOP 100-4M; um *lock-in* Stanford Research SR530; um gerador de funções da marca Agilent modelo 33220A; um gerador de corrente produzido no Laboratório de Eletrônica do Instituto de Física da UFRGS para alimentação da sonda Hall, além de um multímetro da marca Keithley 196 DMM.

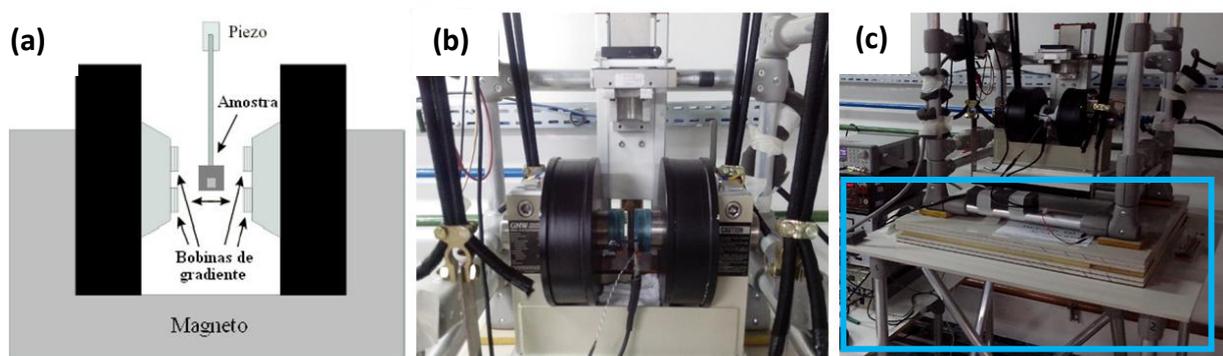


Figura 4.1. Magnetômetro de gradiente de força alternado (AGFM): (a) diagrama esquemático; (b) detalhe do eletroímã utilizado; (c) a estrutura como um todo, com detalhe em azul da bancada anti-vibração.

O sistema antivibração é composto de vários componentes: estrutura base com pés almofadados; suporte superior para cordas elásticas de suspensão do sistema AGFM *in-situ*, que é depositado numa bancada, também almofadada, sobre a estrutura base. Ainda há a opção de encapsulamento da estrutura superior por meio de uma campânula anti-ruído.

4.1.2) Acoplamento do sistema de eletrodeposição ao magnetômetro de gradiente de força alternado (AGFM *In-situ* / EC – AGFM)

O AGFM *in-situ* que foi montado no LAM é um equipamento que se mostrou importante na caracterização de filmes ultrafinos [85,86,87,88] e multicamadas [89] produzidos por eletrodeposição.

Os princípios físicos que regem o funcionamento do EC-AGFM são iguais aos que foram descritos na seção 4.1.1 para o AGFM, exceção ao fato de que a amostra magnética, colocada na parte inferior da haste de vibração fica totalmente imersa numa solução eletrolítica. Pelo fato de a haste ser de vidro, inclusive o local onde a amostra que fará parte do eletrodo de trabalho estará (porta amostras), o contato entre o substrato e o potenciostato deverá ser feito por intermédio de um fio de cobre, que passará por dentro da haste de vidro e se prenderá ao substrato por intermédio de um contato elétrico feito com tinta prata. O eletrodo de referência e o contra eletrodo, respectivamente de calomelano e de platina, foram adaptados para serem colocados no interior da célula de eletrodeposição, juntamente com a entrada de argônio, gás este utilizado no processo de purga da solução eletrolítica, conforme ilustrado na figura 4.2(a).

Uma célula de eletrodeposição, feita de teflon, foi construída para ser acoplada no espaçamento entre os polos do eletroímã gerador do campo \mathbf{H}_{DC} que, neste caso, pode produzir campos magnéticos da ordem de 4kOe, conforme ilustrado na figura 4.2(c). A célula eletrolítica pode apresentar duas configurações diferentes entre os polos do eletroímã: eletrodo de trabalho paralelo ao campo \mathbf{H}_{DC} ou perpendicular ao campo \mathbf{H}_{DC} , configurações estas definidas pela posição do contra eletrodo de platina na célula eletrolítica, conforme ilustrado na figura 4.2(b).

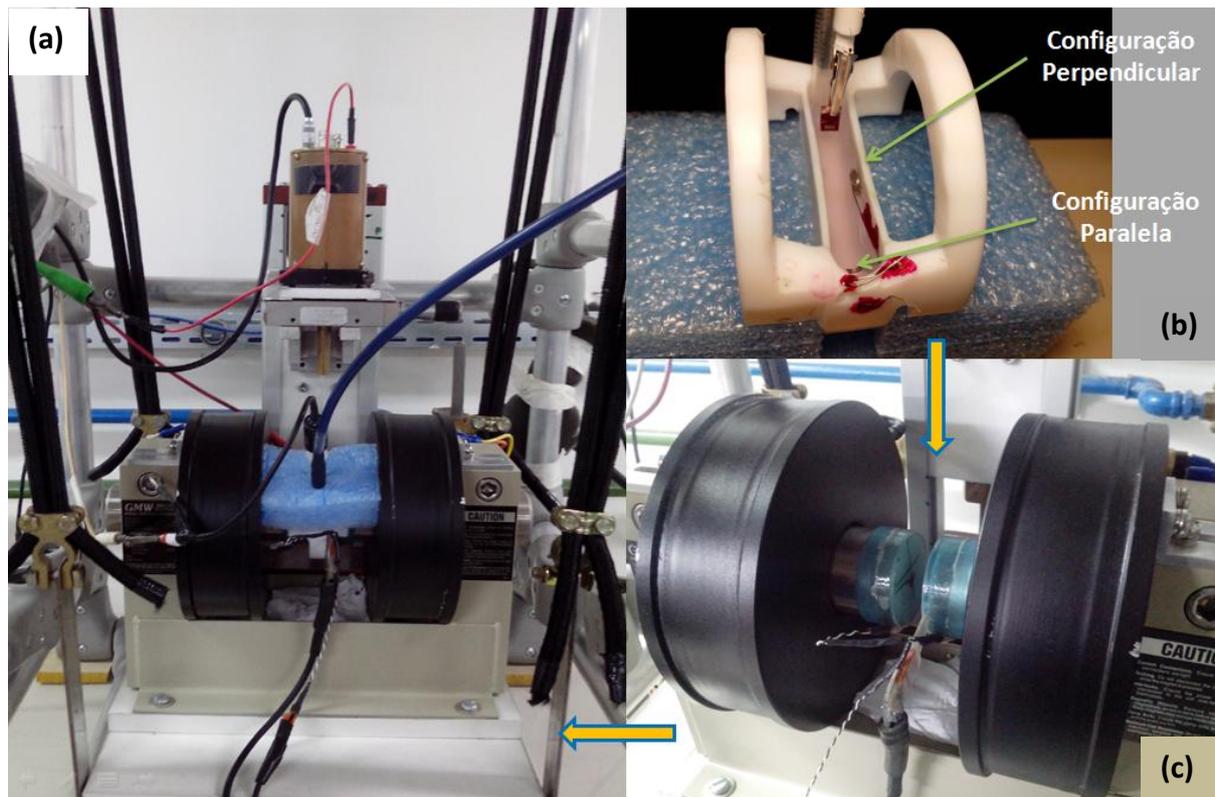


Figura 4.2. (a) AGFM *in-situ* com todos os eletrodos conectados, bem como o sistema de purga da solução eletrolítica; (b) célula de eletrodeposição e posicionamento do contra eletrodo de platina para realização de medidas magnéticas com campo paralelo e perpendicular à amostra; (c) detalhe do eletroímã utilizado e do local em que a célula eletrolítica deve ser colocada.

Com o AGFM *in-situ*, é possível o monitoramento da magnetização, desde os estágios iniciais de crescimento dos filmes até o final dos processos de eletrodeposição e dissolução, além de obterem-se algumas curvas típicas, tais como a de histerese magnética ($M \times H$); magnetização em função do tempo de deposição ($M \times t$); corrente eletroquímica/Faraday ($I \times t$); diferença de potencial aplicada ($V \times t$); voltametria ($I \times V$). Portanto, curvas de histerese $M \times H$ podem ser adquiridas nos diferentes estágios da deposição do material [15,16]. Para a realização e controle das eletrodeposições, foi utilizado um potenciostato modelo EG&G Princeton Applied Research 273A, além de um segundo multímetro Keithley 196 DMM, que em conjunto com o primeiro, já mencionado anteriormente, permitiram o monitoramento da tensão e da corrente envolvida no processo. Na figura 4.3(a) tem-se a ilustração do sistema completo de produção de amostras por eletrodeposição e de monitoramento das medidas magnéticas, enquanto que na figura 4.3(b) são mostradas algumas das curvas que podem ser obtidas utilizando – se o AGFM *in-situ*: (i) a magnetização da amostra; (ii) a curva de tensão aplicada; (iii) a corrente eletroquímica do sistema.

É importante comentar que quando se estuda a eletrodeposição de filmes finos, ultrafinos e nanoestruturas magnéticas, a contribuição diamagnética e/ou paramagnética do substrato, do porta-amostras, da graxa de silicone (utilizada para a fixação do substrato no porta amostras) e do verniz (utilizado para a delimitação da área eletricamente ativa da amostra) são, via de regra, da ordem de grandeza do sinal magnético oriundo da estrutura eletrodepositada [15, 16]. Portanto, surge a necessidade de descontar a contribuição magnética de resposta linear em função do campo magnético aplicado, após cada medida, do sinal gerado pelo conjunto destes itens.

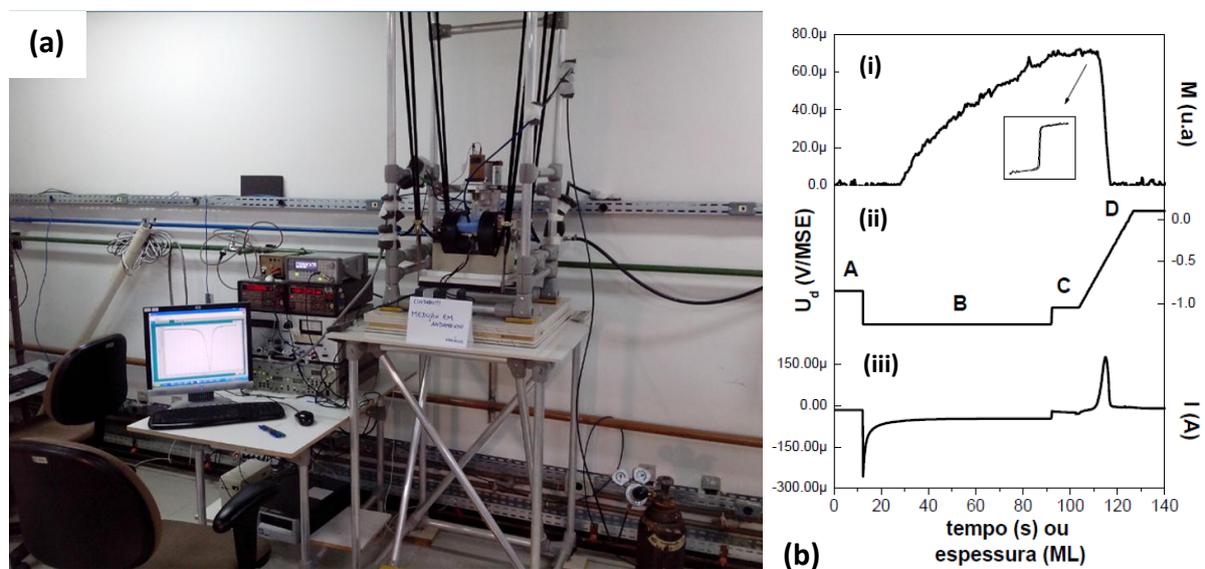


Figura 4.3. (a) AGFM *in-situ*; (b) Curvas que podem ser obtidas com um AGFM *in-situ*: (i) magnetização da amostra; (ii) potencial aplicado e (iii) corrente eletroquímica em função do tempo ou da espessura. No destaque, um exemplo de obtenção de curva de histerese ao final do processo de deposição [15].

4.2) ESPECTROSCOPIA RAMAN (RAMAN)

A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta de caracterização de materiais que utiliza uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia e de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é o de interesse nesta técnica, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter-se muitas informações importantes sobre a composição química do material, a partir dessa diferença de energia. Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é utilizado para iluminar pequenas

áreas do objeto de interesse e, ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente. Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito Raman. Caso seja utilizado um microscópio óptico convencional, no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tem-se a Microscopia Raman [90].

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir-se como os átomos estão ligados, ter-se informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, dentre outras. Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes na amostra são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais), as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia (dada em uma unidade chamada de número de onda, expressa em cm^{-1}) é chamado de espectro Raman. Cada espécie química, seja um pigmento, corante, substrato, aglutinante, ou verniz, fornece um espectro que é como sua “impressão digital”, permitindo, portanto, sua identificação inequívoca ou, por exemplo, a detecção de alterações químicas decorrentes de sua interação com outras substâncias ou com a luz [90].

É uma das principais técnicas utilizadas para analisar-se a forma alotrópica de carbono presente numa determinada amostra, com as vantagens de ser não destrutiva, de ser de rápida execução, de possuir grande resolução e de ser capaz de fornecer o máximo de informações possíveis tanto do ponto de vista estrutural como do ponto de vista eletrônico. É uma das principais técnicas utilizadas em diversas áreas da Ciência, tais como a Física, as Ciências dos Materiais e as Engenharias. A espectroscopia Raman tornou-se a técnica de caracterização mais utilizada no crescente e intenso estudo sobre síntese de grafenos [46,61,91,92,93].

Para materiais à base de carbono, a análise Raman permite identificar com grande eficácia as várias formas de carbono presentes, bem como obter informações estruturais importantes como presença de tensões residuais ou defeitos estruturais. O espectro Raman das diversas formas alotrópicas de carbono existentes apresenta algumas bandas típicas e bem definidas, desde deslocamentos k dos 40 até 3500cm^{-1} , incluindo vibrações de segunda ordem. Contudo, a forma, a intensidade e a posição dos picos ou das bandas permitem identificar

carbono amorfo, diamante, distinguir nanotubos metálicos de semicondutores, bem como determinar os seus diâmetros, caracterizar grafenos, etc. A figura 4.4 ilustra alguns espectros Raman típicos para diferentes estruturas constituídas de carbono [93,94,95,96].

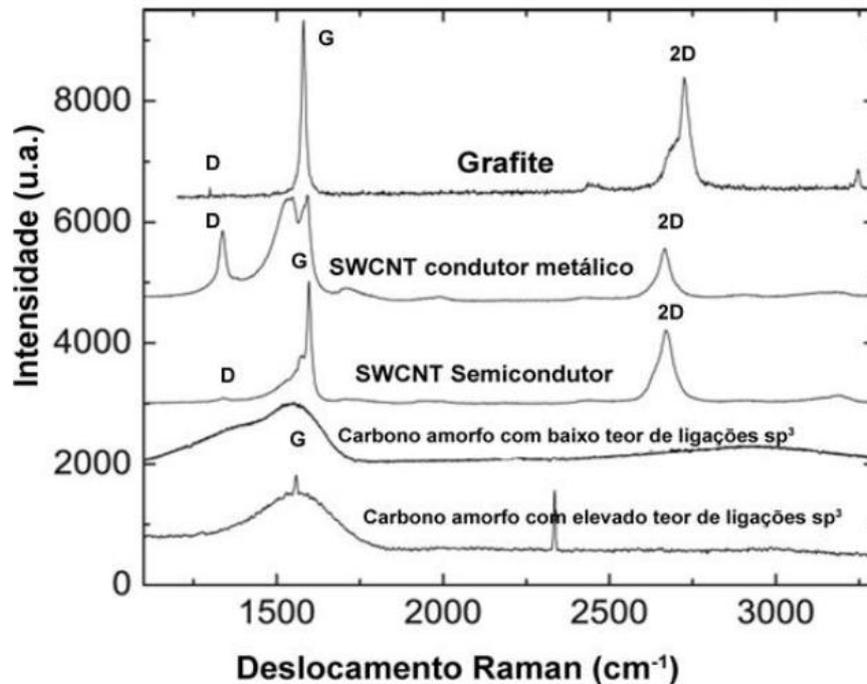


Figura 4.4. Espectros Raman típicos de grafite, nanotubos de carbono condutores metálicos de parede simples (SWCNT), nanotubos de carbono semicondutores de parede simples (SWCNT), além de carbonos amorfos com baixo e alto teor de ligações sp^3 [91,93].

4.2.1) Bandas D e G em estruturas de carbono

As principais características do espectro Raman quando analisados em materiais à base de carbono são a presença das bandas D e G, que se encontram em, aproximadamente, 1330 e 1580cm^{-1} , respectivamente, quando excitados com comprimentos de onda ou de 515nm ou de 633nm , ambos na região do visível. Para todos os comprimentos de onda, exceto os de ultravioleta, o espectro Raman referente a qualquer uma das estruturas carbônicas sp^2 conhecidas, resulta da vibração das ligações deste tipo, uma vez que a excitação gerada pelos comprimentos de onda do visível reverbera com os estados π [91,93,94].

As bandas D e G correspondem às vibrações de carbono com hibridização sp^2 . A banda G deve-se às vibrações de alongamento ou compressão linear entre quaisquer pares de átomos ligados por hibridização sp^2 (ligação σ), enquanto que a banda D decorre das vibrações radiais em anéis hexagonais livres, mais abundantes junto das fronteiras ou defeitos.

Quando as amostras possuem uma elevada cristalinidade, as bandas D e G tornam-se estreitas e simétricas, passando a ser designadas por picos e não por bandas [62,91,93,94,95].

4.2.2) Espectro Raman do grafeno

Especificamente falando sobre o grafeno, tem-se que esta técnica tem sido amplamente utilizada na determinação do número de camadas, na determinação da ordem de empilhamento, bem como na determinação da densidade de defeitos e de impurezas da estrutura. São três as mais importantes bandas do espectro Raman do grafeno, sendo que duas delas já foram comentadas anteriormente para outras estruturas à base de carbono (bandas D e G). A terceira, que é a banda 2D, apresenta-se em aproximadamente 2680cm^{-1} [94].

A banda G do grafeno resulta da vibração planar dos átomos de carbono sp^2 , sendo esta a característica mais proeminente da maioria dos materiais à base de carbono. É um processo Raman de primeira ordem que corresponde aos fônons emitidos pelo modo vibracional óptico do grafeno, nas proximidades do ponto Γ da primeira Zona de Brillouin. A banda 2D, muito mais saliente no grafeno do que no grafite, aparece como resultado de um processo de ressonância entre dois fônons nas proximidades do ponto de Dirac K, sendo este considerado um processo Raman de segunda ordem [96].

A banda D é induzida por defeitos na rede do grafeno (corresponde a fônons ópticos planares nas proximidades do ponto de Dirac K), ou seja, quanto mais ordenada for a estrutura, menor será sua intensidade no espectro Raman. Porém, uma das variáveis mais importantes a serem analisadas na estrutura do grafeno é a relação entre as intensidades das bandas G e D, que pode ser usada para caracterizar “o número” de defeitos presentes na amostra de grafeno [95].

A largura do pico relativo à banda 2D, bem como a sua intensidade em relação à do pico G, são informações que podem ser utilizadas para caracterizar o número de camadas de grafeno presentes na amostra, como pode ser observado na figura 4.5. O pico relativo à banda 2D de uma monocamada de grafeno é constituído por uma única curva envoltória Lorentziana, cuja intensidade pode variar de duas a três vezes a intensidade da Lorentziana que envolve a banda G [91]. Na figura 4.6, pode-se verificar as variações que ocorrem no deslocamento Raman e na intensidade das bandas G e 2D, quando utilizadas duas radiações diferentes. À medida que o número de camadas de grafeno aumenta, o pico 2D torna-se menos estreito quando comparado com o caso da monocamada de grafeno, menos simétrico e menos intenso [97].

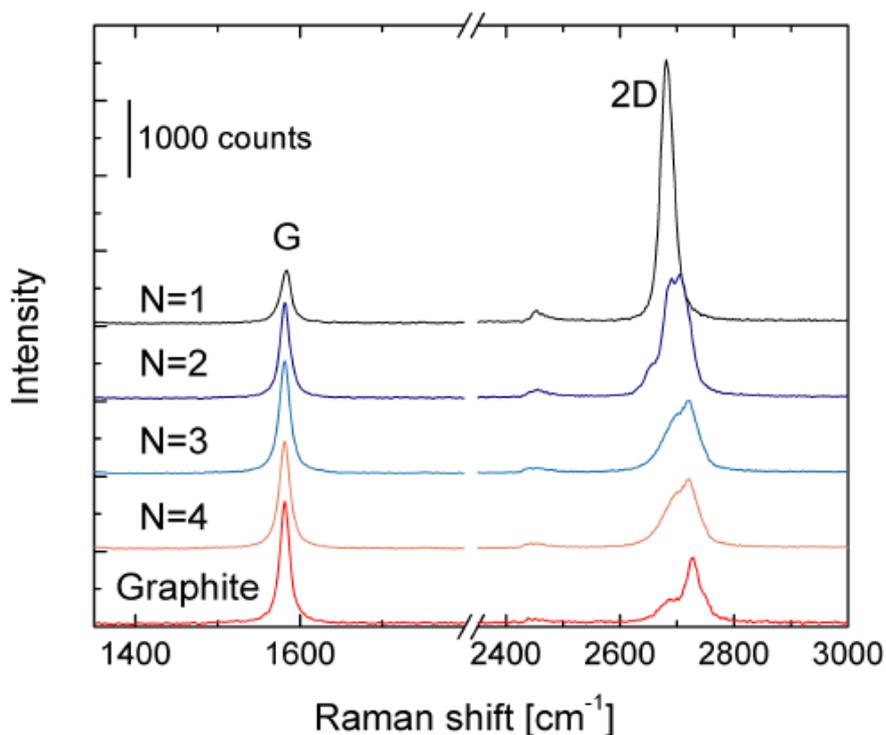


Figura 4.5. Espectro Raman para amostras com 1, 2, 3 e 4 camadas de grafeno sobre Si/SiO₂ e para uma amostra de grafite HOPG [97].

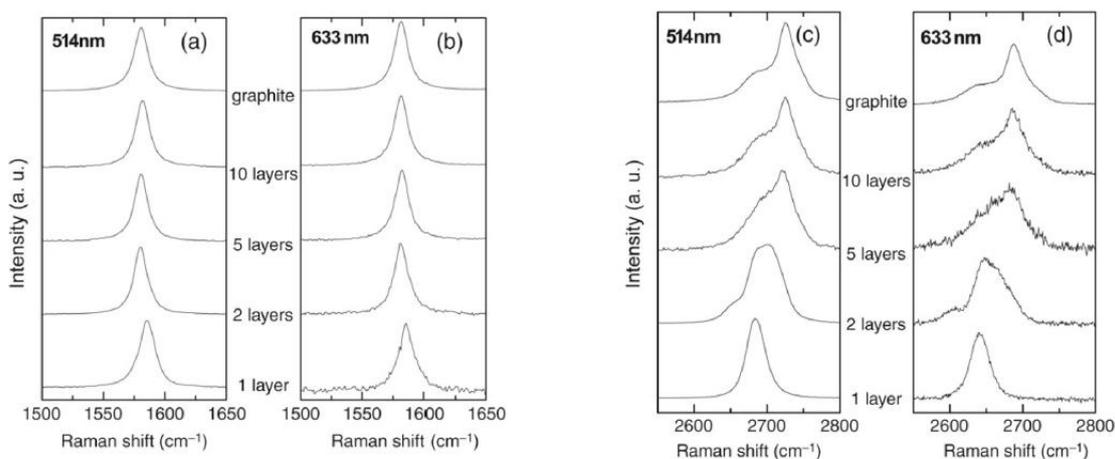


Figura 4.6. (a) e (b): evolução da banda G como função do número de camadas. (c) e (d): evolução da banda 2D com o número de camadas de grafeno. Excitações de 514 e 633nm [91].

Levando - se em conta todas as características anteriormente mencionadas, pode se afirmar que a espectroscopia Raman é a melhor técnica para uma rápida identificação e caracterização de grafenos. Neste trabalho, o espectrômetro Raman utilizado é o Renishaw inVia Spectrometer System, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.3) ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS – Xray photoelectron spectroscopy) é uma técnica largamente utilizada para se investigar a composição química de superfícies baseada no efeito fotoelétrico, que nada mais é do que a ejeção de elétrons da superfície de um material, geralmente metálico, quando irradiado por uma luz de frequência bem específica. O XPS é um método com alta sensibilidade superficial, revelando informações na faixa de 1 – 10 nm de profundidade, determinada pelo livre caminho médio dos elétrons na matéria sólida. Esta técnica foi desenvolvida na década de 60 por K. Siegbahn e colaboradores. Ele foi premiado pelo seu trabalho nesta técnica com o Premio Nobel em Física em 1981 [98].

A energia da radiação incidente usada no XPS é geralmente maior que 1000 eV. É dito que o XPS é uma técnica de superfície devido ao curto alcance dos fotoelétrons excitados do sólido dentro da matéria. Para análises com XPS, é necessário que a amostra a ser analisada seja colocada em uma câmara de ultra alto vácuo (UHV – Ultra High Vacuum). Quando uma amostra em UHV é irradiada por raios-X com energias características, elétrons de níveis internos da amostra são emitidos, sendo que a distribuição da energia cinética dos fotoelétrons emitidos pode ser medida utilizando-se um analisador de energia para, então, obter-se o espectro dos fotoelétrons. A figura 4.7 ilustra uma representação esquemática do processo de fotoemissão para um átomo isolado, em que um fotoelétron da camada eletrônica K é emitido [98].

Para ocorrer a fotoemissão, é necessário que a energia do fóton seja suficiente para ejetar o fotoelétron do átomo. Desta forma, a conservação da energia é dada pela equação 4.2, abaixo explicitada:

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (4.2)$$

Na equação acima, E_k é a energia cinética do fotoelétron emitido, E_B a energia de ligação do elétron no átomo, $h\nu$ a energia do fóton de raio-X incidente e ϕ é a função trabalho do material que a amostra é constituída.

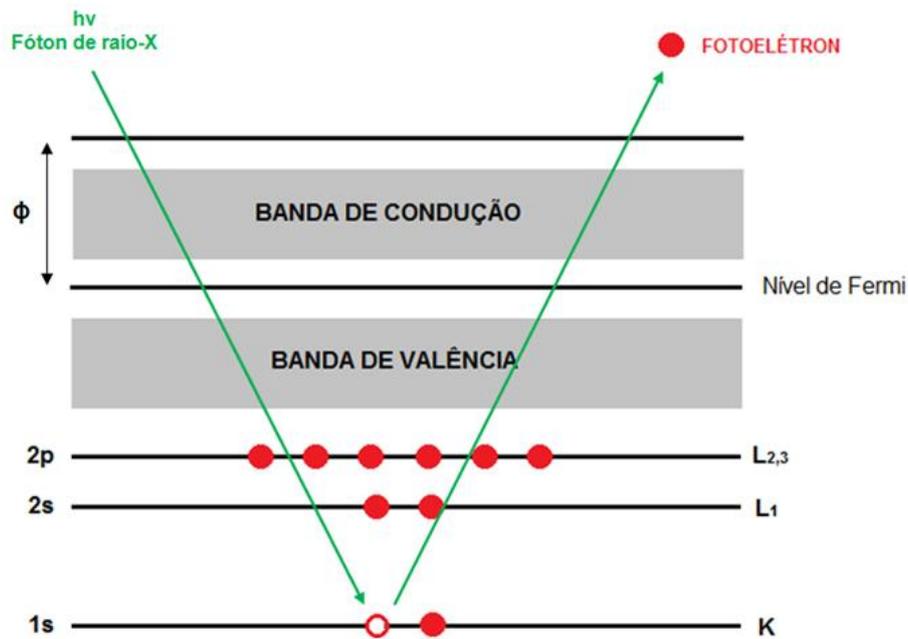


Figura 4.7. Diagrama esquemático do processo de fotoemissão, ilustrando a fotoionização de um átomo pela absorção de um fóton de raio-X com energia $h\nu$, e a emissão de um fotoelétron com energia cinética E_k [98].

Por meio da técnica de XPS, obtém-se informações como estado químico (número de oxidação) e a estrutura eletrônica do átomo estudado. Pode-se, também, analisar a composição do material pela posição e pela intensidade dos picos observados. Em linhas gerais, as amostras analisadas são metais, semicondutores, óxidos ou qualquer tipo de material compatíveis com ultra alto vácuo [98].

A técnica de XPS é sensível à superfície da amostra uma vez que os elétrons percorrem apenas alguns Angstroms no interior do sólido antes de sofrerem colisões inelásticas. Os elétrons com energia cinética entre 20 e 1000 eV são ideais ao estudo de superfícies porque seus livres caminhos médios são de algumas poucas camadas atômicas.

Na figura 4.8 tem-se o gráfico do livre caminho médio λ em função da energia cinética dos fotoelétrons, medida em elétron-Volt. São mostrados os valores obtidos experimentalmente para o livre caminho médio de vários materiais no estado sólido. A curva tracejada é denominada curva universal de livre caminho médio [99].

É importante ressaltar que, para a realização das medidas de XPS, são necessários alguns equipamentos fundamentais tais como a fonte de raios X, que pode ser uma convencional ou uma fonte de radiação síncrotron, o manipulador de amostras e o analisador de elétrons acoplado a um detector, todos instalados em uma câmara de ultra alto vácuo [100].

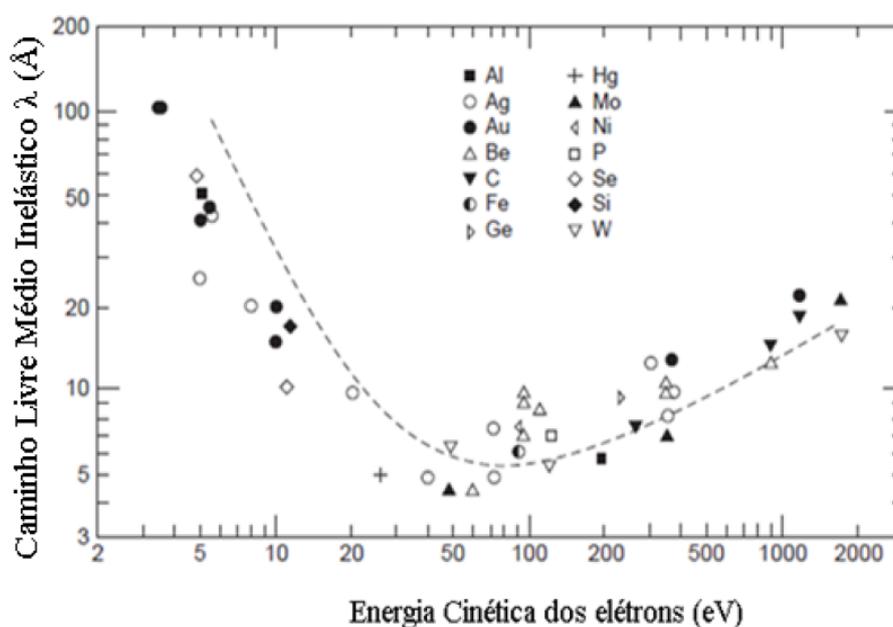


Figura 4.8. Gráfico do livre caminho médio inelástico de um elétron em função da energia cinética. Em linha tracejada, tem-se a denominada curva universal, devido ao semelhante comportamento do livre caminho médio para diferentes materiais sólidos [99].

A técnica XPS usa, especificamente, raios X de energias 1486,6 eV e 1253,6 eV para as linhas $K\alpha$ de Al e Mg, respectivamente como fonte de fótons. O rápido desenvolvimento na instrumentação, interpretação dos resultados e aplicações fez do XPS a mais poderosa técnica espectroscópica de superfícies, fibras, pós, filmes finos e nanopartículas, sendo rotineiramente empregada na análise de metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas [101].

Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética consistente com picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita discretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons das camadas eletrônicas internas (ou caroço). A intensidade é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo, assim, obter-se informações sobre a composição química da superfície [101].

Uma vez definida a fonte de raios X, passa-se para o sistema de detecção. Como pode-se observar na figura 4.9, o sistema de detecção é dividido em três componentes: as lentes, o analisador hemisférico e o detector. As lentes são responsáveis por coletar os fotoelétrons, retardando-os ou acelerando-os. Esses fotoelétrons irão passar pelo analisador hemisférico,

que consiste em duas calotas concêntricas que produzem um campo elétrico a partir de uma diferença de potencial estabelecida entre elas. Deste modo, é possível selecionar os fotoelétrons de acordo com a energia de interesse, definindo-se o chamado *pass energy*, selecionando-se, por consequência, a energia dos fotoelétrons que chegam ao detector. A varredura destas energias é o que permitirá a construção do espectro das energias cinéticas [101].

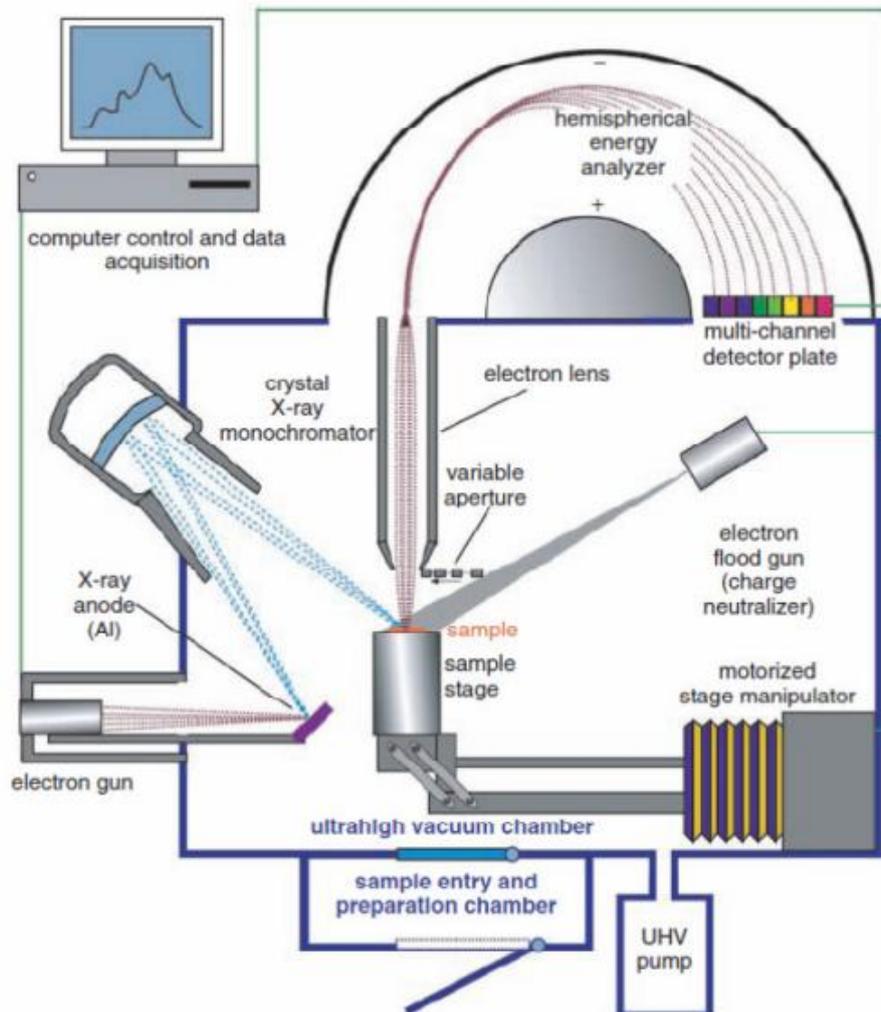


Figura 4.9. Esquematização de um equipamento XPS [102].

Neste trabalho, as medidas de XPS foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), localizado na cidade Belo Horizonte, em parceria com os Doutores Waldemar A. A. Macedo e Alexandre Alberto C. Cotta.

4.4) MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (SPM)

Neste trabalho, quatro técnicas de varredura por sonda foram realizadas, a citar, a microscopia de força atômica de modo intermitente (modo *tapping* – TM) e de modo não-contato, além de duas de caráter elétrico: *Kelvin probe force microscopy* (KPFM) e *Scanning capacitance microscopy* (SCM).

4.4.1) Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica faz parte do conjunto de técnicas de microscopia de varredura por sonda e envolve diferentes modos de operação, por exemplo, microscopia de tunelamento (STM) e microscopia óptica de campo próximo (NSOM).

No microscópio de força atômica, uma ponta de prova (*tip*) localizada no extremo de uma alavanca/trave conhecida como *cantilever*, é levada para perto da amostra até uma certa distância d (relativa entre elas) no eixo z . Esta distância é controlada por um dispositivo de varredura espacial (*scanner*) baseado em uma cerâmica piezoelétrica que permite movimentar o *cantilever* (ou a amostra, dependendo do modelo do equipamento utilizado) nas direções x , y e z . Quando estão suficientemente próximas, as interações geradas entre elas produzem uma deflexão no *cantilever*, que é quantificada e transformada em sinal elétrico por um sistema de detecção óptica, composto por um laser incidente e refletido na extremidade superior do *cantilever*, e por um fotodiodo [103]. Na figura 4.10 tem-se uma esquematização do sistema óptico para a detecção da deflexão do *cantilever*.

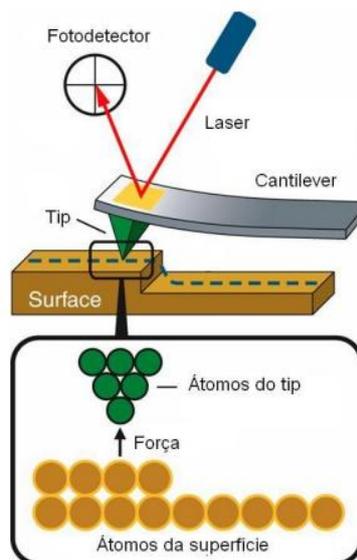


Figura 4.10. Esquematização do sistema óptico para a detecção da deflexão do cantilever [104].

Portanto, através desta interação, pode ser adquirida informação sobre diferentes propriedades da amostra, sendo a mais fundamental delas o perfil da superfície ou de sua topografia. Em geral, as dimensões da ponta são um fator determinante na resolução espacial das medições [103].

No que diz respeito aos modos de operação do microscópio de força atômica, destacam-se dois deles como os principais: modo contato e modo intermitente, também conhecido por modo *tapping*. A seguir, será feita uma breve descrição sobre cada um dos referidos modos.

4.4.1.1) AFM modo contato

Na microscopia de força atômica – modo contato, a ponta fica em contato constante com a amostra, sendo que o *cantilever* fica constantemente flexionado e a imagem é gerada de acordo com seu grau de deflexão. Na figura 4.11 tem-se uma ilustração esquemática do sistema ponta – *cantilever* – detecção óptica de um microscópio de força atômica no modo contato. É um método muito utilizado para mapeamento superficial e topográfico de amostras com elevado grau de dureza e que não correm o risco de serem danificadas pela ponta. É um modo de operação que pode habilitar outras quatro técnicas: modo condutivo (C – AFM), microscopia por modulação de força (FMM), microscopia de força lateral (LFM) e nanolitografia (NL) [105].

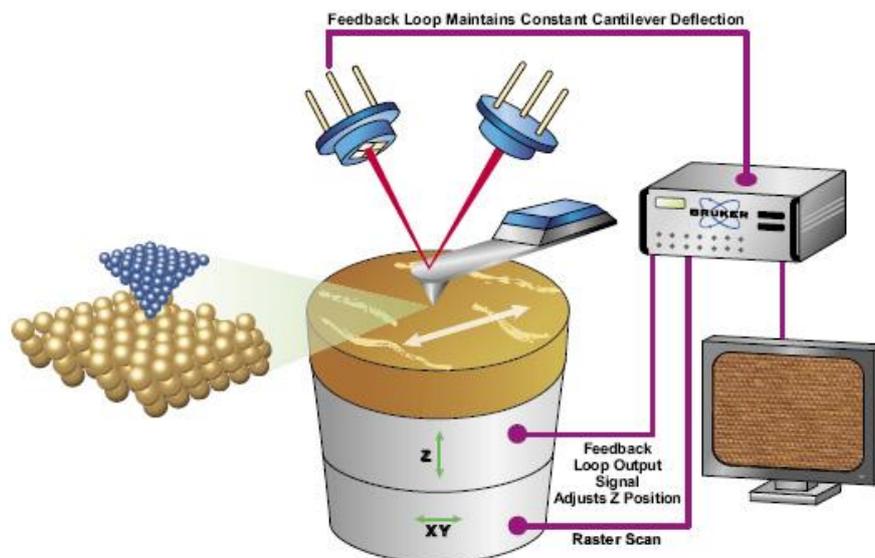


Figura 4.11. Esquematização do sistema óptico para a detecção da deflexão do cantilever no AFM – modo contato [105].

4.4.1.2) AFM modo intermitente / *tapping* (AFM – TM)

Nesse modo de operação, a ponta do *cantilever* vibra em alta frequência (30 - 100kHz) sobre a amostra, tocando-a e interagindo tanto de forma atrativa como de forma repulsiva, dependendo da distância entre a ponta e a amostra. Essa oscilação vertical reduz a interação lateral característica do modo contato e conseqüentemente diminui a fricção indesejável em alguns casos. Portanto, é uma técnica que permite obtenção de imagens de alta resolução, mesmo para amostras facilmente danificáveis ou que não estejam suficientemente aderidas ao substrato para aquisição de imagens no modo contato [106]. Na figura 4.12 é apresentada uma ilustração esquemática do sistema ponta – *cantilever* – detecção óptica de um microscópio de força atômica no modo *tapping*.

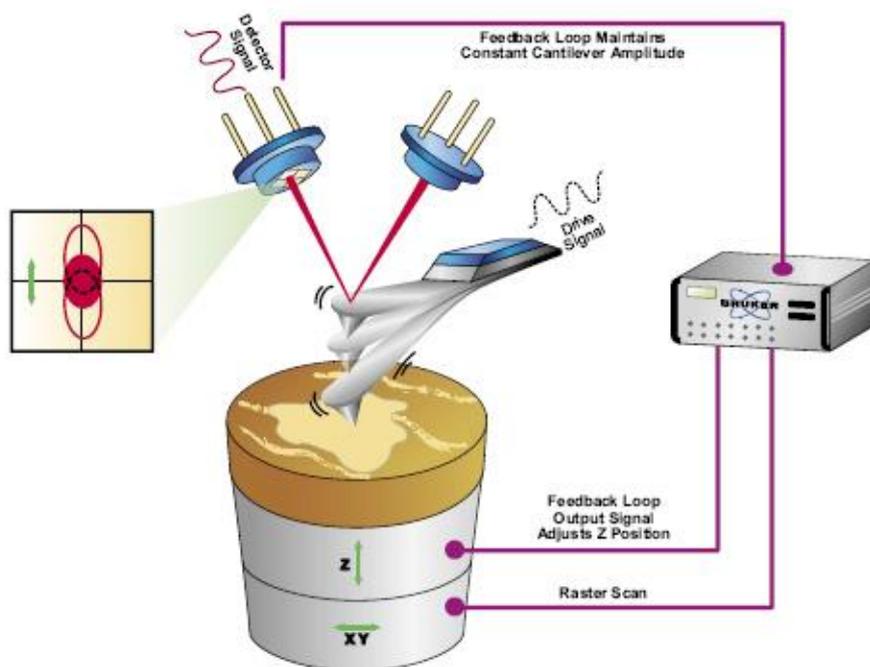


Figura 4.12. Esquematização do sistema óptico para a detecção da deflexão do cantilever no AFM – modo *tapping* [107].

No modo *tapping*, são utilizados *cantilevers* mais rígidos, produzidos normalmente com silício, sendo assim, para este modo de operação a constante elástica varia aproximadamente entre 20 N/m a 80 N/m. Quanto maior for a constante elástica, mais rígido será o *cantilever* e, conseqüentemente, maior será a sua frequência de oscilação. É importante destacar que durante uma varredura no modo *tapping*, o equipamento pode fornecer, além das

características topográficas, informações referentes à elasticidade, viscosidade e aderência da amostra [106].

4.4.2) Microscopia de força atômica – modo não-contato (AFM – NC)

Nesse modo de operação, a ponta não estabelece contato físico com a amostra, conforme a ilustração esquemática na figura 4.13. Nesse caso, a força atrativa predomina na interação entre a ponta e a superfície. O *cantilever* é atraído por forças de capilaridade quando há a camada de solvatação devido à umidade ambiente, ou pelas forças de Van der Waals e eletrostáticas, quando a superfície da amostra está seca. Quando se opera no modo-contato, a ponta atravessa a camada de contaminação. Por outro lado, no modo não contato, com uma distância que varia entre 1 nm e 10nm entre a ponta e a superfície, advém o risco de se obter imagens distorcidas devido às interferências ocasionadas pela camada de solvatação [106].

As forças de longo alcance que prevalecem no modo não contato são relativamente fracas quando comparadas às forças de curto alcance. Sendo assim, o método de obtenção da imagem será diferente da metodologia empregada no modo contato. No modo não contato, o *cantilever* oscila próximo à sua frequência de ressonância, que varia de 100 kHz a 400 kHz, por meio do piezoelétrico. A amplitude das oscilações deve ser suficientemente grande para que a ponta entre e saia o mais rápido possível da camada de solvatação. As variações na frequência de ressonância causadas pelas interações ponta-amostra são detectadas para a formação da imagem, diferentemente do modo contato no qual se detecta as deflexões quase estáticas do *cantilever* [106].

Devido às fracas interações, o modo não-contato possui resolução limitada e se torna um método importante para a obtenção de imagens quando as amostras são macias ou quando elas não se aderem com mínima qualidade ao substrato. Para que se mantenha controlado durante as grandes variações de amplitude, o *cantilever* utilizado deverá ser rígido, com constantes elásticas altas, entre 20 N/m e 100 N/m, normalmente feitos de silício [106].

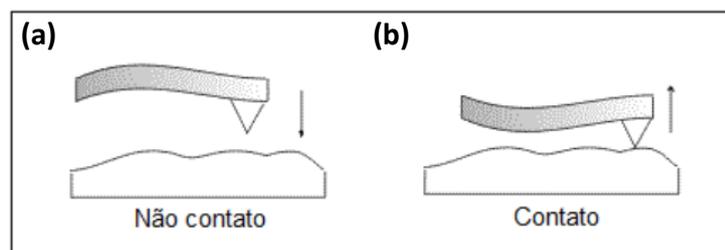


Figura 4.13. Deflexão do *cantilever*: em (a), o aparelho é operado na região atrativa, no método não-contato; em (b), a operação é na região repulsiva, no modo contato [106]

4.4.3) *Kelvin probe force microscopy (KPFM)*

A distribuição de cargas elétricas ao longo de uma superfície pode ser obtida em escala nanométrica utilizando técnicas derivadas de AFM no modo não-contato [108,109]. Essas medidas podem ser feitas em dois modos, um baseado no método de Kelvin, e o outro na medida direta de forças eletrostáticas. Durante a varredura, uma sonda condutora interage com a superfície da amostra de acordo com as características eletrostáticas da mesma. O potencial resultante em cada ponto é a soma de todos os potenciais elétricos gerados pelas cargas presentes na superfície, como íons e cargas elétricas estáticas [110].

A técnica de microscopia de força por sonda Kelvin, mais conhecida por *Kelvin probe force microscopy* (KPFM), foi desenvolvida no ano de 1991 por Nonnenmacher e colaboradores [111]. Ela é análoga ao método de Kelvin, com a diferença de que são medidas forças eletrostáticas atuando sobre o *cantilever* e não correntes elétricas [110].

A sonda do microscópio atua como um eletrodo de referência, formando um capacitor com a amostra. Ao varrer a superfície em aproximadamente 10nm de altura, uma corrente AC (alternada) faz a sonda oscilar, enquanto que uma corrente DC (contínua) é aplicada em cada *pixel* para zerar a defasagem na frequência AC provocada pelo potencial gerado por cargas fixas na amostra. Esta tensão DC aplicada à sonda iguala o potencial da superfície no ponto adjacente a ela. Deste modo, a imagem é formada construindo-se um gráfico de potencial DC aplicado à sonda, *pixel* por *pixel*, sendo então convertido em um código de cores predefinido para a construção do mapa de potencial elétrico da amostra, com uma resolução espacial de até 10nm [110].

Na figura 4.14, tem-se as imagens de topografia (em (a)) e de KPFM (em (b)), obtidas simultaneamente de uma mesma região de uma amostra de celulose de eucalipto, de 4 μ m x 4 μ m. Já em (c) e em (d), tem-se as imagens topográfica e KPFM, respectivamente, de uma amostra de grafeno crescida por CVD sobre cobre e transferida para o Si/SiO₂, com dimensões de varredura iguais a 15 μ m x 15 μ m [112]. No caso específico da celulose de eucalipto, percebe-se que na imagem elétrica, mesmo apresentando pequena variação de potencial elétrico (algo em torno de 100mV), é muito mais rica em detalhes do que a imagem topográfica, revelando uma heterogeneidade elétrica ao longo das fibras de celulose [V].

Faz-se aqui importante uma breve comparação da técnica KPFM com a técnica conhecida por microscopia de força elétrica (EFM). As medidas de potencial elétrico feitas por intermédio da microscopia de força elétrica seguem uma abordagem diferente da utilizada

no modo KPFM. Nesta técnica, as informações de topografia e força elétrica são adquiridas em duas etapas sobre cada ponto da amostra: a 10nm, onde as forças de Van der Waals são predominantes, são adquiridas as informações topográficas, e a 40 a 60nm, onde a força eletrostática é predominante, são obtidas as informações elétricas [110].

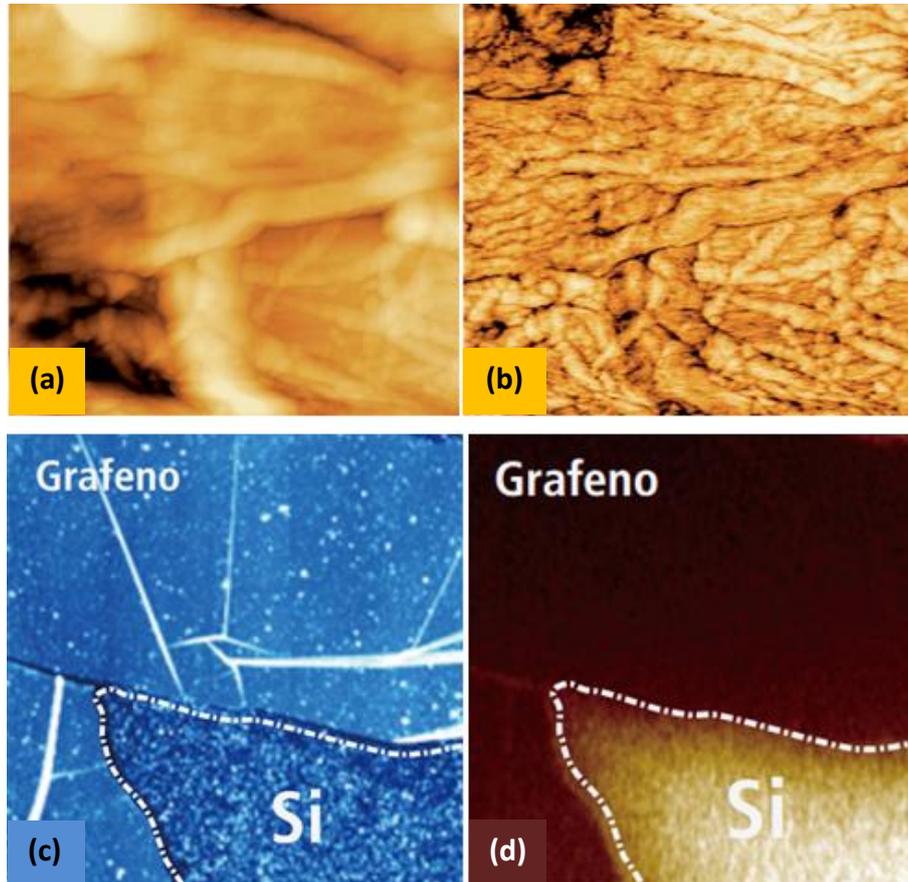


Figura 4.14. (a) Imagem topográfica e (b) de potencial elétrico de fibras de celulose de eucalipto [110]; (c) Imagem topográfica e (d) e de potencial elétrico do grafeno crescido por CVD e transferido para o substrato de Si/SiO₂ [112].

Os valores de tensão encontrados nas imagens de KPFM correspondem aos valores dos potenciais elétricos na superfície da amostra. No EFM, esses valores permitem o cálculo da carga em cada ponto da superfície. O KPFM possui uma resolução espacial maior devido à maior proximidade entre a sonda e a superfície [110].

4.4.4 *Scanning capacitance microscopy (SCM)*

A técnica de microscopia de varredura de capacitância, mais conhecida por *scanning capacitance microscopy* (SCM), foi desenvolvida pela primeira vez no ano de 1985 por Matey e Blanc [113]. Atualmente, a implementação mais comum de um microscópio de varredura de capacitância combina um microscópio de força atômica com um sensor capacitivo de alta frequência capaz de detectar flutuações de capacitâncias da ordem de 10^{-21} F, sendo que a sonda do AFM deverá ser condutora e estar eletricamente conectada ao sensor capacitivo. O AFM, nesta montagem, é usado na aquisição da imagem topográfica e no controle de posição da ponta, enquanto que o sensor é usado para medir-se a capacitância entre a ponta e a superfície da amostra em análise. Deve-se ressaltar que os dois processos ocorrem simultaneamente [114].

Geralmente, uma tensão AC de valor pico-a-pico aproximadamente igual a 1V, a 10kHz, é utilizada para induzir e modular a região de depleção em uma amostra semicondutora. A referida região de depleção muda como resposta à tensão AC e produz, como consequência, um diferencial de capacitância entre a amostra e a ponta. O sensor de capacitância, então, detecta este diferencial e o transforma num sinal elétrico de tensão proporcional a este diferencial de capacitância. Um amplificador *lock-in* é utilizado para medir a magnitude e a fase da tensão de saída do sensor capacitivo. De um modo geral, o sinal medido pelo SCM é a tensão de saída do amplificador *lock-in*, que é proporcional ao diferencial de capacitância induzido entre a ponta e a amostra [114].

Dois fatos importantes a serem destacados a respeito da técnica SCM/AFM é que o *cantilever* do microscópio normalmente opera no modo não contato a altura constante, e que a magnitude do sinal de saída dC/dV do SCM é função da densidade de portadores de carga ou da densidade de dopantes presentes na amostra. Na figura 4.15, tem-se as imagens de topografia (em (a)) e de SCM (em (b)), obtidas simultaneamente de uma mesma região de uma amostra de grafeno crescida por CVD sobre cobre e transferida para o Si/SiO₂, com dimensões de varredura iguais a 15 μ m x 15 μ m [112].

As análises das amostras produzidas no decorrer deste trabalho foram realizadas em dois equipamentos diferentes: as imagens adquiridas no modo AFM – modo *tapping* foram feitas no equipamento Bruker[®] modelo MultiMode 8, enquanto que as imagens obtidas nos modos não-contato, KPFM e SCM foram feitas utilizando-se o equipamento Park System[®] modelo NX10, montado no interior de uma caixa tipo *glove box* com controle da umidade relativa da atmosfera, podendo variar de 0,1 a 80%.

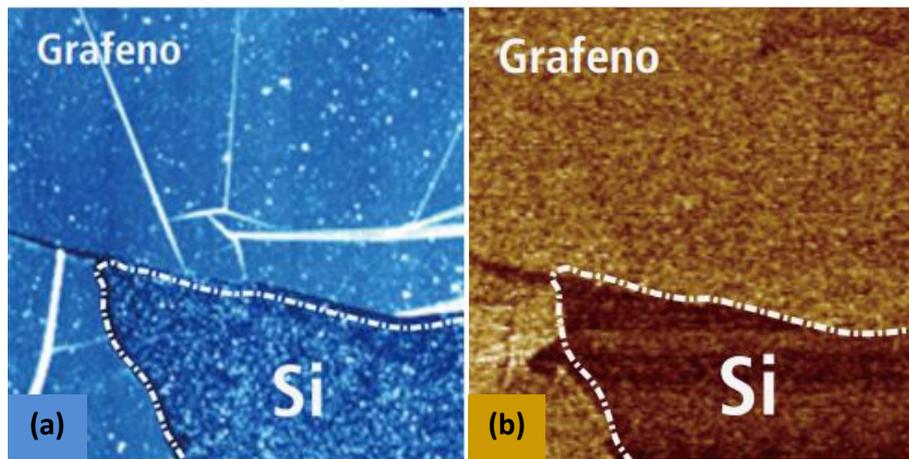


Figura 4.15. (a) Imagem topográfica e (b) e de capacitância do grafeno crescido por CVD e transferido para o substrato de Si/SiO₂ [112].

Capítulo 5

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO GRAFENO CVD/SiO₂/Si

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos das análises realizadas no substrato de grafeno crescido por CVD sobre o cobre e transferido para o Si/SiO₂, bem como seus métodos de preparação para eletrodeposição de cobalto e as caracterizações magnética e eletroquímica do sistema cobalto–grafeno CVD/SiO₂.

5.1) CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO GRAFENO CVD/SiO₂

O substrato de grafeno CVD/Si/SiO₂, utilizado neste trabalho, foi produzido pela empresa europeia *Graphenea*[®] e, em virtude deste fato, algumas informações sobre o substrato precisaram ser obtidas do fabricante [115] e algumas análises experimentais adicionais precisaram ser realizadas no grafeno, tais como espectroscopia Raman, caracterização magnética e microscopia de varredura por sonda nos modos *tapping*, não-contato e KPFM, após os procedimentos de limpeza necessários para a realização dos eletrodepósitos de cobalto. Do fabricante, pôde-se obter que o referido grafeno foi crescido por CVD sobre cobre e posteriormente foi transferido para um substrato de Si/SiO₂ com 10cm de diâmetro e espessura de 300nm ($\pm 5\%$) de SiO₂. Pôde-se obter, também, que o silício utilizado como base para o crescimento do dióxido é do tipo **p** e possui orientação $\langle 100 \rangle$. Sobre o grafeno propriamente dito, obteve-se que a área de cobertura do dióxido de silício pela estrutura carbônica é da ordem de 95%, que apresenta resistência de folha de $450 \pm 40 \Omega/\text{cm}^2$, sendo 97% desta área grafeno monocamada com 97% de transparência óptica e com tamanho de grãos de dimensões da ordem de 10 μm .

5.1.1) Procedimento de limpeza do grafeno

Conforme descrito no item 3.4.3.3 deste texto, no processo de transferência do grafeno do substrato de cobre para o de dióxido de silício, tem-se uma etapa em que o polímero PMMA é utilizado. Sabe-se, também, que este polímero deve ser totalmente removido do grafeno para que este possa ser utilizado nas mais diversas aplicações. Porém, por ser uma

amostra comercial não fabricada no LAM, não é possível se ter a garantia da remoção total (ou máxima possível) do PMMA oriundo do processo de transferência. Portanto, um novo processo de limpeza, semelhante ao descrito no capítulo 3 para remoção do PMMA, utilizando-se acetona aquecida a 40 – 50°C, álcool isopropílico e fluxos suaves de N₂, foi realizado nos grafenos CVD/Si/SiO₂ antes de serem utilizados na produção das amostras. O mesmo procedimento de limpeza garante, também, a remoção de eventuais resíduos orgânicos gerados no processo de corte dos substratos.

Um modo de se verificar a eficiência do procedimento de limpeza descrito no item 3.4.3.3 é a realização de uma microscopia de força atômica no modo *tapping*, com foco único e exclusivo na análise qualitativa da variação nas quantidades das micro ou nanoestruturas de PMMA aderidas ao grafeno CVD/Si/SiO₂. As análises por SPM, com foco na parte estrutural e elétrica do grafeno CVD, serão feitas no item 5.1.3. Na figura 5.1 tem-se a imagem obtida por microscopia de força atômica (modo *tapping*) do referido grafeno, numa área de varredura de 10µm x 10µm, antes do procedimento de limpeza e após ter sido cortado já nas dimensões adequadas para a produção das amostras propostas neste trabalho. Percebe-se uma grande quantidade de “pontos” brancos espalhados por toda a superfície analisada. Estes pontos nada mais são do que resíduos de impurezas, a citar o PMMA, oriundos do processo de transferência de grafeno do cobre para o dióxido de silício. Outras regiões do grafeno CVD também foram analisadas por microscopia de força atômica e apresentaram resultados semelhantes. Já na figura 5.2 é apresentada uma imagem de uma das regiões de 10µm x 10µm analisadas da superfície do grafeno CVD, após dois processos de limpeza realizados seguidamente. Nota-se uma redução considerável na quantidade de pontos brancos sobre a superfície, confirmando que tais pontos são, de fato, resíduos de PMMA. As outras regiões analisadas apresentaram resultados semelhantes. Na tentativa de se extinguir ao máximo a quantidade de impurezas presentes na superfície do grafeno CVD, outros dois processos de limpeza foram realizados, totalizando quatro procedimentos.

Após o quarto procedimento, uma nova análise por microscopia de força atômica foi realizada em diferentes regiões da superfície, todas apresentando resultados semelhantes. A área de varredura foi mantida em relação aos dois casos anteriores e o resultado referente a esta análise está ilustrado na figura 5.3. Pode-se perceber, nitidamente que determinados pontos brancos maiores não são removidos pelos procedimentos de limpeza. A quantidade de pontos brancos menores diminuiu pouco em relação à quantidade ilustrada na figura 5.2, indicando um limite de remoção de PMMA e impurezas pelo procedimento descrito em 3.4.3.3.

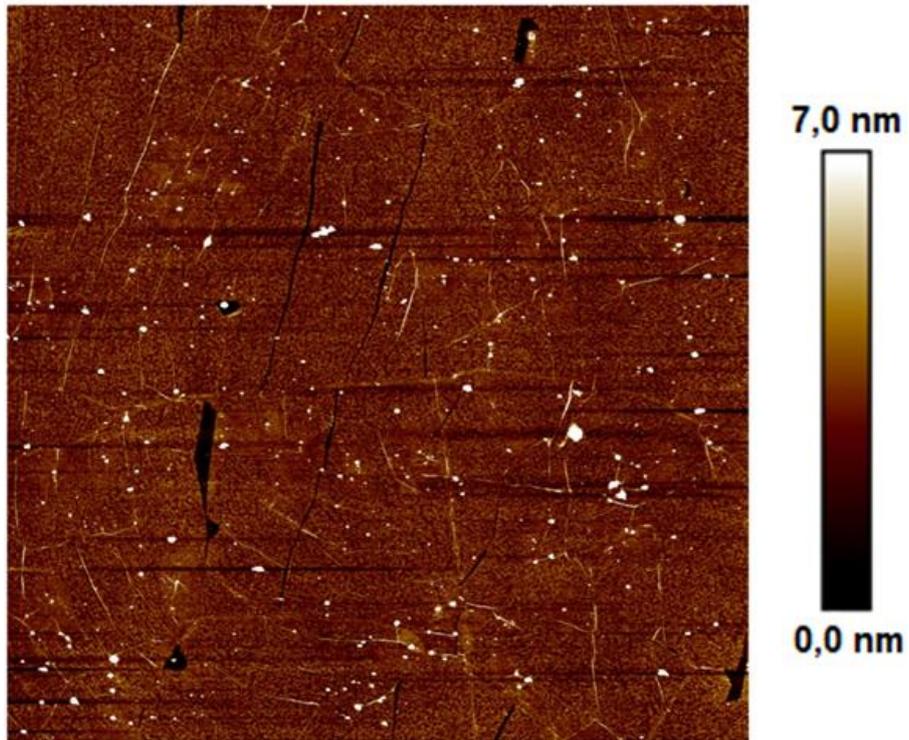


Figura 5.1 Imagem obtida por microscopia de força atômica (modo *tapping*) da superfície do grafeno CVD/Si/SiO₂ antes do procedimento padrão de limpeza para retirada de resíduos de PMMA. Os pontos brancos correspondem às impurezas a serem eliminadas. Área de varredura: 10µm x 10µm.

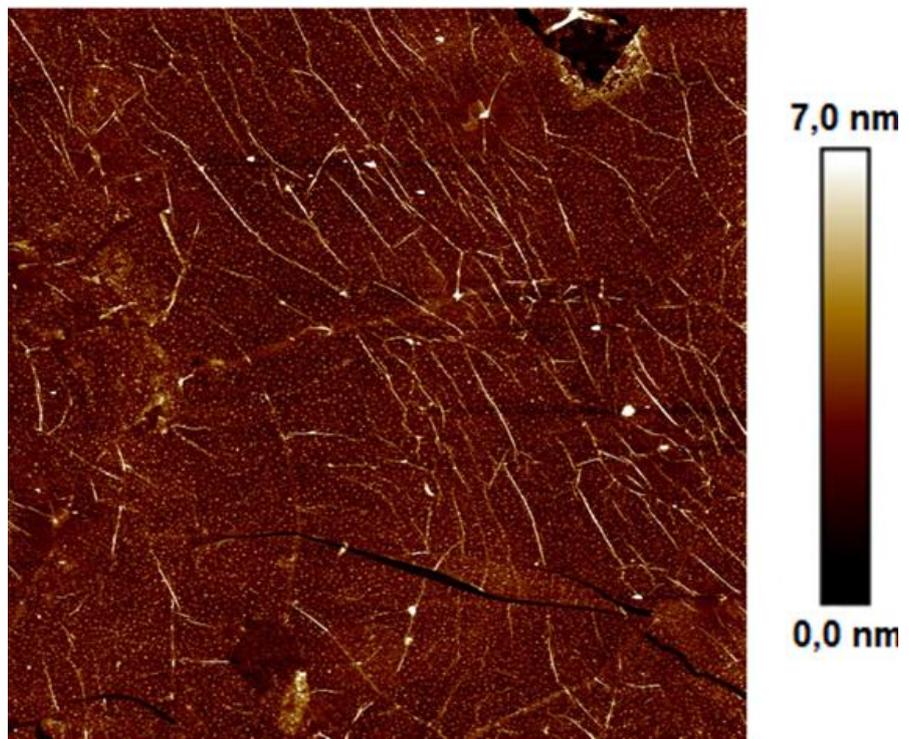


Figura 5.2. Imagem obtida por microscopia de força atômica (modo *tapping*) da superfície do grafeno CVD/Si/SiO₂ após dois procedimentos padrão de limpeza para retirada de resíduos de PMMA. Ocorreu redução na quantidade de pontos brancos na superfície. Área de varredura: 10µm x 10µm.

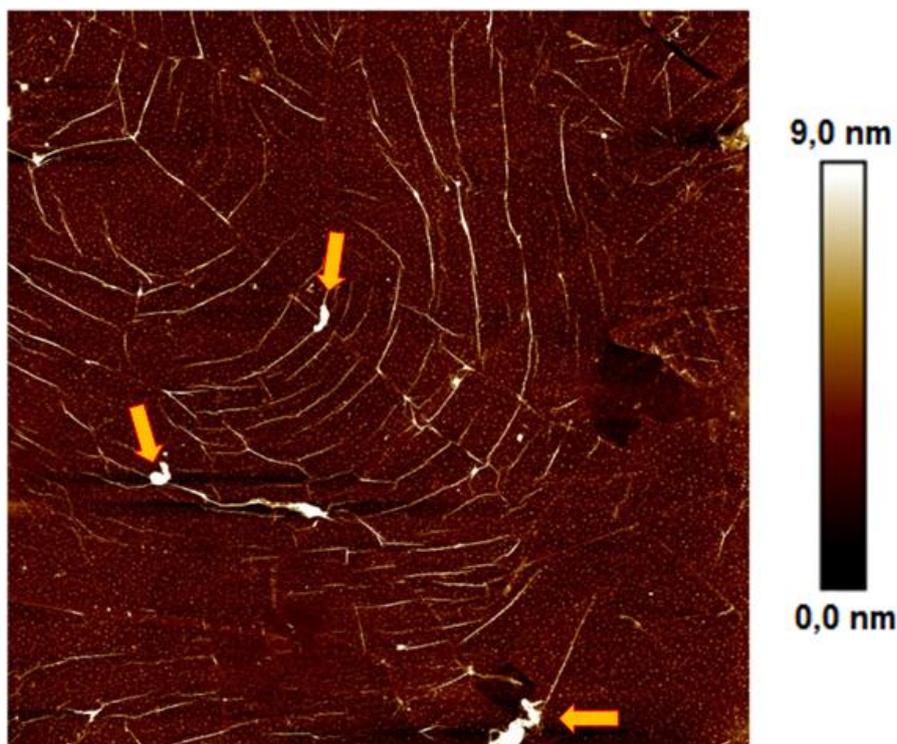


Figura 5.3. Imagem obtida por microscopia de força atômica (modo *tapping*) da superfície do grafeno CVD/Si/SiO₂ após quatro procedimentos padrão de limpeza para retirada de resíduos de PMMA. Ocorreu uma pequena redução na quantidade de resíduos quando comparado com a quantidade ilustrada na figura 5.2. Porém, as impurezas maiores (indicadas pelas setas) não são removidas por completo. Área de varredura: 10μm x 10μm.

Uma análise por microscopia óptica também foi feita na superfície do grafeno CVD/Si/SiO₂ antes da limpeza e após dois e quatro procedimentos relatados anteriormente. Foram adquiridas três imagens, utilizando-se para tal o microscópio óptico ZEISS Axio Scope A1, do Laboratório de Magnetismo. A figura 5.4 ilustra uma região coberta por grafeno CVD e outra descoberta, em que o dióxido de silício fica diretamente exposto ao meio ambiente. A ampliação desta imagem é de 500 vezes e, neste caso, não foi realizado o procedimento de limpeza. Nesta situação, pode-se notar uma grande quantidade de impurezas, representadas por pontos escuros, de tonalidade marrom, e por outros mais claros, de tonalidade azulada. Na figura 5.5, tem-se a imagem coletada de uma região do mesmo grafeno CVD ilustrado na figura 5.4, porém após os dois primeiros procedimentos de limpeza. Também foi adquirida com ampliação de 500 vezes e pode-se verificar, nesta imagem, uma diminuição na quantidade dos pontos escuros e claros em relação à análise prévia, sem limpeza. Porém, na mesma imagem, pode-se identificar claramente os defeitos estruturais inerentes ao grafeno CVD, descritos em detalhes nos itens 3.4.3.2 e 3.4.3.3.

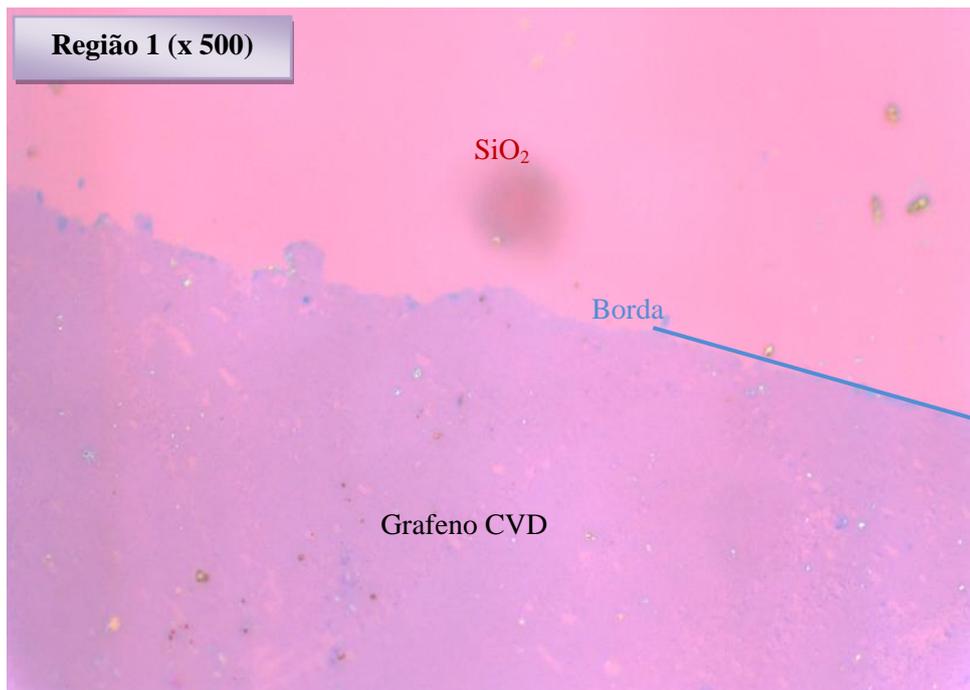


Figura 5.4. Imagem obtida por microscopia óptica da superfície do grafeno CVD/Si/SiO₂, sem limpeza, na região de borda grafeno CVD/SiO₂. Não foi realizado o procedimento de limpeza e a ampliação foi de 500 vezes.

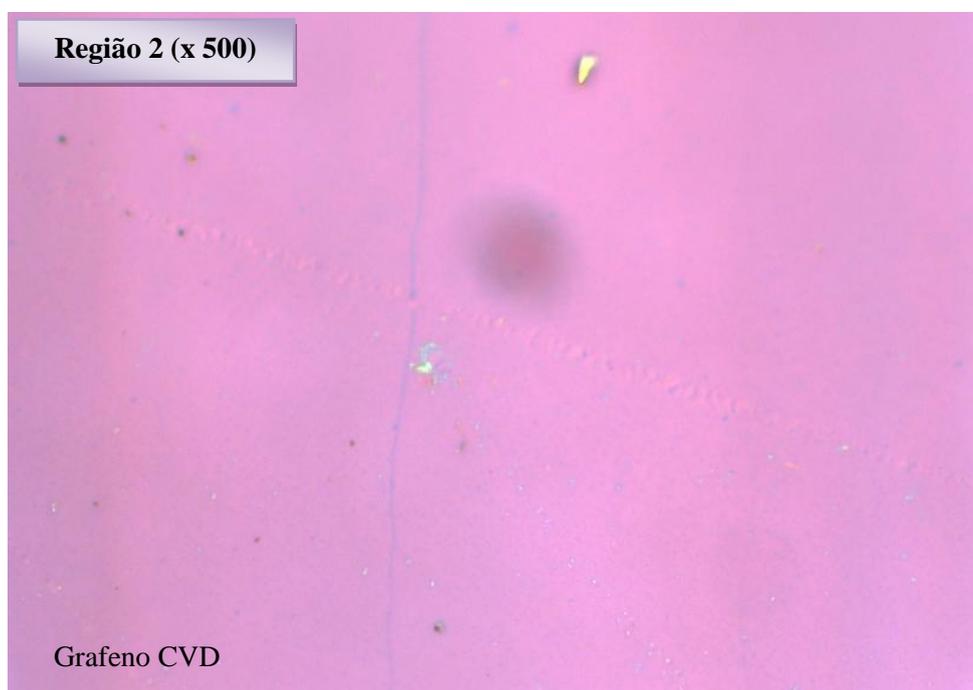


Figura 5.5. Imagem obtida por microscopia óptica com ampliação de 500 vezes, da superfície do grafeno CVD/Si/SiO₂ após 2 procedimentos de limpeza consecutivos. Percebe-se facilmente na imagem os defeitos estruturais gerados na produção e na transferência do grafeno CVD.

A imagem ilustrada em 5.6 foi adquirida com ampliação de 500 vezes, após quatro processos de limpeza consecutivos. Percebe-se, quando comparada com a imagem 5.4, obtida sem qualquer procedimento de limpeza, uma grande redução na quantidade de manchas marrons e azuladas sobre a superfície do grafeno CVD, indicando que o processo de assepsia descrito no item 3.4.3.3 é eficiente na remoção de grande parte das impurezas. Pode-se perceber também na imagem 5.6, novamente, alguns defeitos estruturais do grafeno CVD.

É importante comentar que não foram adquiridas somente três imagens do grafeno CVD por microscopia óptica. Em cada uma das situações discutidas neste item (sem limpeza, com 2 limpezas e com 4 limpezas), foram obtidas entre 4 e 5 imagens, em diferentes regiões da superfície, sendo que, para cada um dos conjuntos de imagens obtidos, os resultados eram semelhantes.

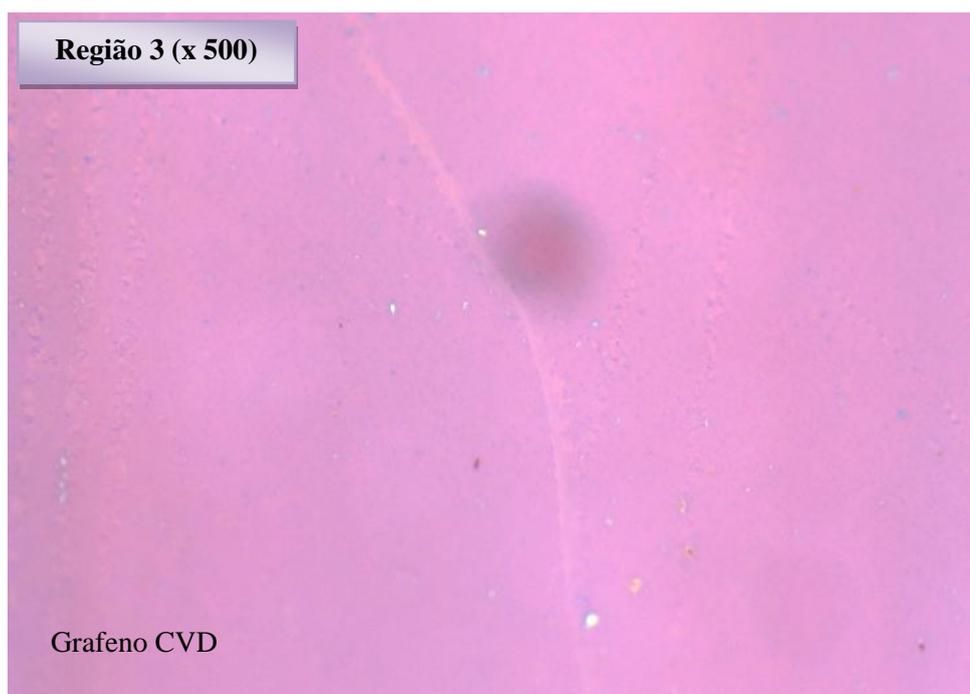
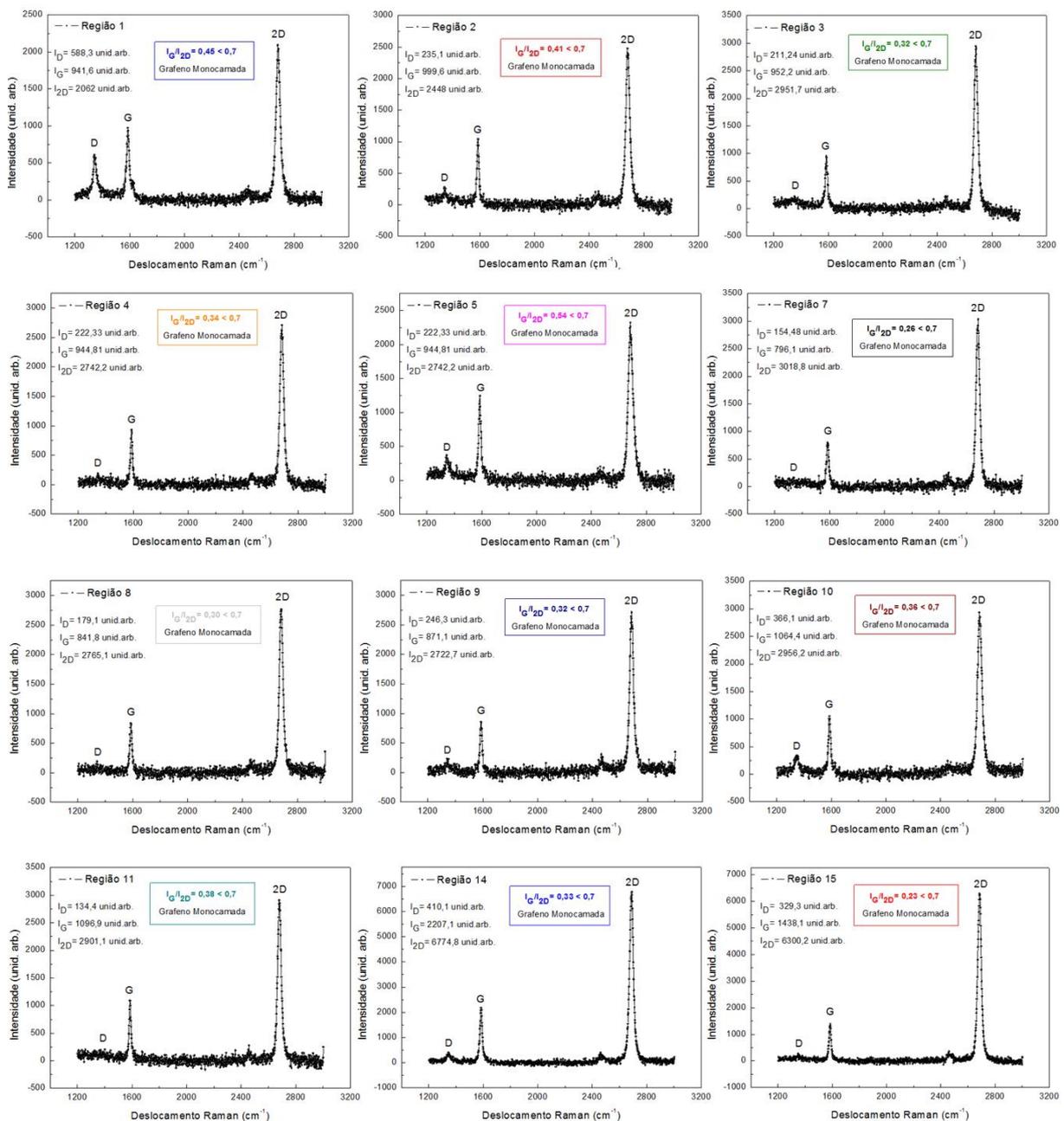


Figura 5.6. Imagem obtida por microscopia óptica com ampliação de 500 vezes, da superfície do grafeno CVD/Si/SiO₂ após 4 procedimentos de limpeza consecutivos. Nota-se na imagem além dos defeitos estruturais gerados na produção e na transferência do grafeno CVD, uma forte redução na quantidade de pontos marrons em comparação com a imagem ilustrada em 5.4.

Os resultados obtidos para os espectros Raman estão ilustrados nas figuras 5.8, 5.9, 5.11 e 5.12. Dos 17 pontos analisados, 14 deles apresentaram resultados compatíveis com espectros de monocamadas de grafeno [96,115,116], em que as relações entre as intensidades dos picos G – 2D e D – G obedecem as desigualdades $I_G/I_{2D} < 0,7$ e $I_D/I_G < 0,05$, respectivamente. Em adição a estes resultados, tem-se que as larguras a meia altura de cada um dos 14 picos 2D obtidos apresentam valores que variam de 25 a 31 cm^{-1} , característicos de grafeno monocamada [96,116]. Na figura 5.7, os 14 pontos com monocamadas de grafeno estão indicados pelas letras ML. Os picos relativos às bandas D, G e 2D localizam-se, respectivamente, nos deslocamentos Raman 1347cm^{-1} , 1580cm^{-1} e 2680cm^{-1} .



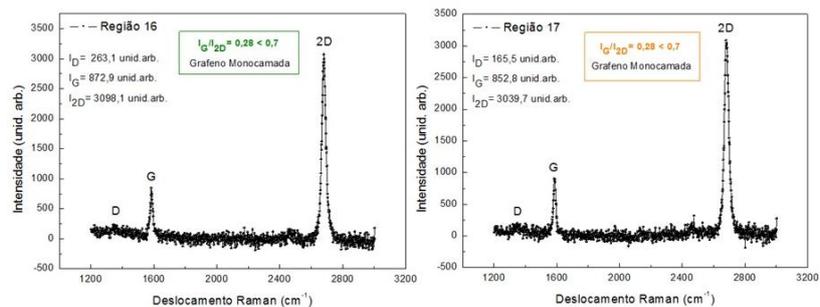


Figura 5.8. Espectros Raman de 14 dos 17 pontos analisados em que se obteve característica de monocamadas de grafeno.

Na figura 5.9 tem-se a ilustração do espectro Raman obtido na região 13 do substrato de grafeno CVD. Esta região, aparentemente, apresenta uma falha na cobertura de grafeno, expondo, por consequência, o silício. Não é verificado neste espectro a presença dos picos D, G e 2D, permitindo-nos concluir que, de fato nesta região, não existe grafeno e que, este espectro está relacionado com o silício, substrato para o qual o grafeno foi transferido. Na figura 5.10 está ilustrado um espectro do silício obtido do *RRUFF Project* [117], portal em que se encontra uma grande quantidade de informações a respeito de espectros Raman de diferentes materiais e componentes, bem como informações sobre cristalografia e propriedades químicas de minerais. Comparando-se os espectros ilustrados em 5.9 e em 5.10, pode-se concluir que na região 13 não há cobertura de grafeno. A ficha que identifica o espectro ilustrado em 5.10 é a de código R050145.

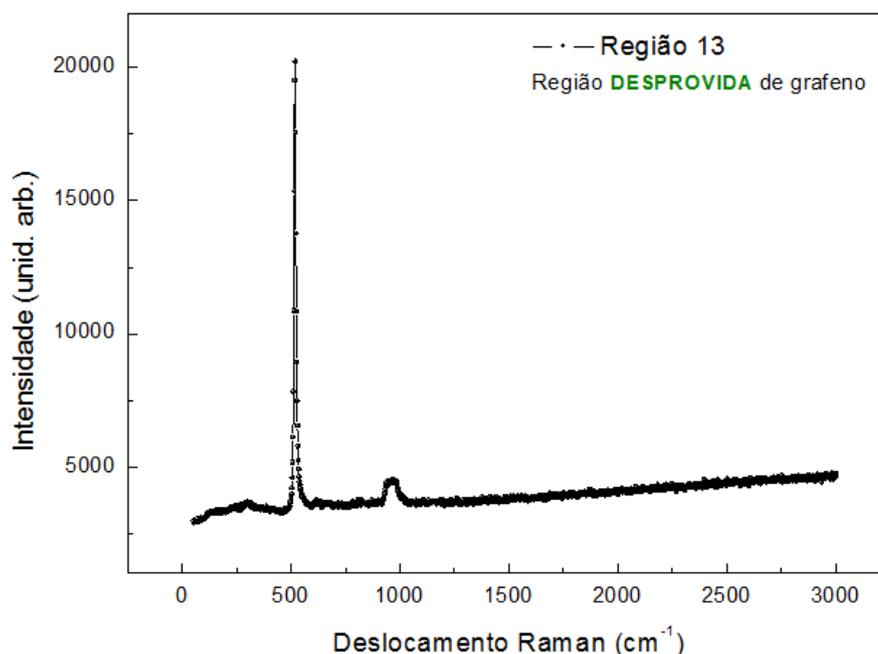


Figura 5.9. Espectro Raman obtido da região 13 do substrato, região está sem grafeno.

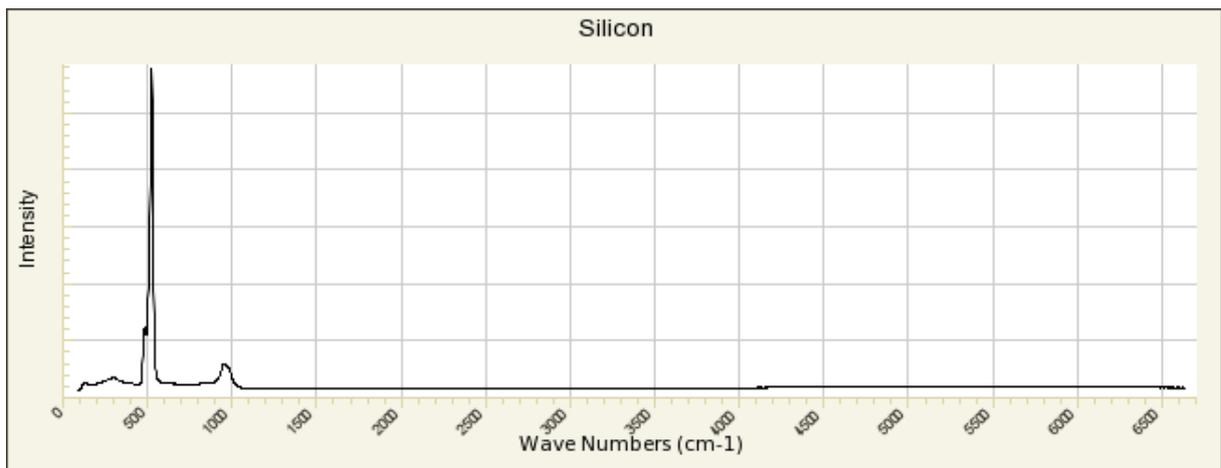


Figura 5.10. Espectro Raman do silício, obtido do *RRUFF Project* [117], para comparação com o espectro obtido experimentalmente e ilustrado em 5.9.

Uma das regiões ilustradas na figura 5.7 que mais chama a atenção é a de número 12, primeiramente, pelas suas expressivas dimensões e, num segundo momento, pela sua cor alaranjada completamente diferente das demais tonalidades identificadas na imagem. Por ser um defeito grande e que, em princípio, não foi removido pelos procedimentos de limpeza realizados, poderia acabar provocando uma ruptura de dimensões apreciáveis na estrutura do grafeno CVD que recobre o dióxido de silício. Um espectro Raman, então, foi adquirido nesta região e o resultado está ilustrado na figura 5.11(a). O espectro em questão apresentou os picos G e 2D, localizados nos deslocamentos Raman 1580 e 2680cm^{-1} , respectivamente, indicando a presença de uma estrutura à base de carbono. Nota-se, também, um acentuado background, provavelmente gerado pela fluorescência do substrato. A imagem 5.11(b) ilustra um conjunto de espectros semelhantes ao obtido anteriormente quando um pequeno conjunto de medidas Raman, obtidas nas mesmas condições das que estão identificadas na tabela 5.1, foi realizada sobre um substrato de grafeno CVD/Cobre, produzido também pela *Graphenea*[®], logo após sua aquisição.

Uma rápida comparação entre os espectros Raman ilustrados em 5.11(a) e 5.11(b) indicam que, provavelmente, a região 12, alaranjada, é um resíduo do cobre utilizado como substrato catalisador para crescimento do grafeno pelo método CVD, que não foi removido durante o processo de transferência da estrutura carbônica para o dióxido de silício. Um fato a ser ressaltado é que este resíduo está localizado entre o grafeno e o dióxido de silício e que, em princípio, não provocou danos estruturais apreciáveis ao grafeno. Na figura 5.11(a), se tomarmos como referência a linha do *background* de fluorescência, tem-se que o grafeno que

recobre a impureza de cobre é uma monocamada, uma vez que a razão $I_G/I_{2D} < 0,7$ é válida. Não é possível identificar o pico D, relativo aos defeitos estruturais, devido ao ruído da medida.

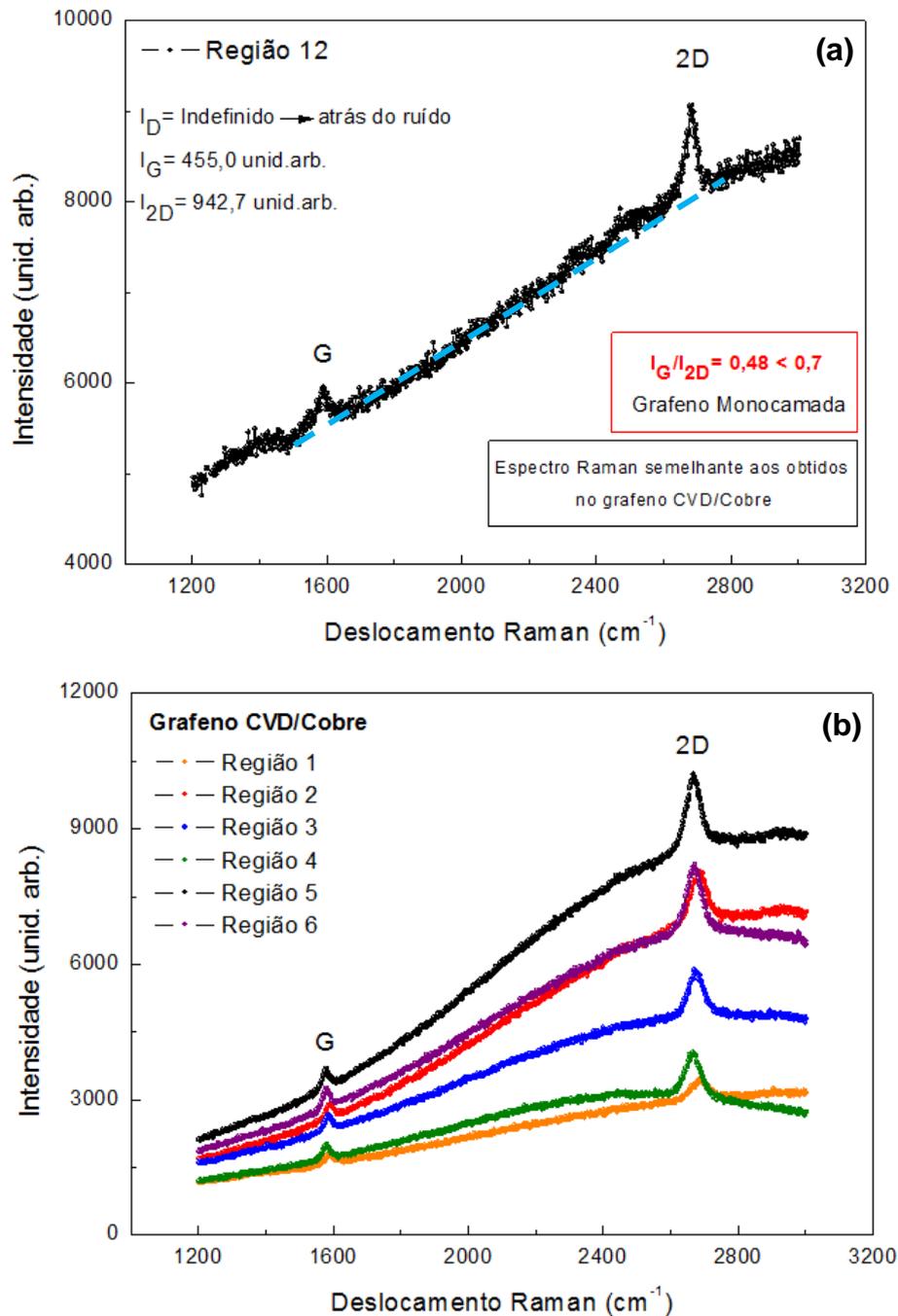


Figura 5.11. (a) Espectro Raman obtido na região 12 do grafeno CVD, exatamente sobre a impureza alaranjada, que, em princípio, caracteriza-se por ser um resíduo de cobre remanescente do processo de transferência; (b) Espectro Raman obtido em seis regiões diferentes de um grafeno CVD/cobre, produzido pela Graphenea®. Na comparação, os espectros ilustrados em (a) e em (b) são semelhantes, indicando a presença de cobre sobre o grafeno em ambos os casos.

Das 16 regiões analisadas e que estavam recobertas por grafeno, apenas uma delas, a de número 6, apresentou um espectro Raman não-compatível com o de uma monocamada. Este espectro está ilustrado na figura 5.12 e apresenta os picos D, G e 2D em 1345, 1582 e 2681 cm^{-1} , respectivamente. Em adição, tem-se que a relação entre as intensidades I_G/I_{2D} vale, aproximadamente 0,81, valor este superior aos 0,7 descrito na literatura para monocamadas de grafeno [96,115,116]. Tem-se, também neste caso específico, que a largura à meia altura do pico relativo à banda 2D do grafeno vale, aproximadamente, 42 cm^{-1} , valor acima do publicado na literatura para monocamadas [96,115,116,118]. Portanto, a região 6 não está recoberta por um grafeno monocamada, mas sim, provavelmente por uma bicamada.

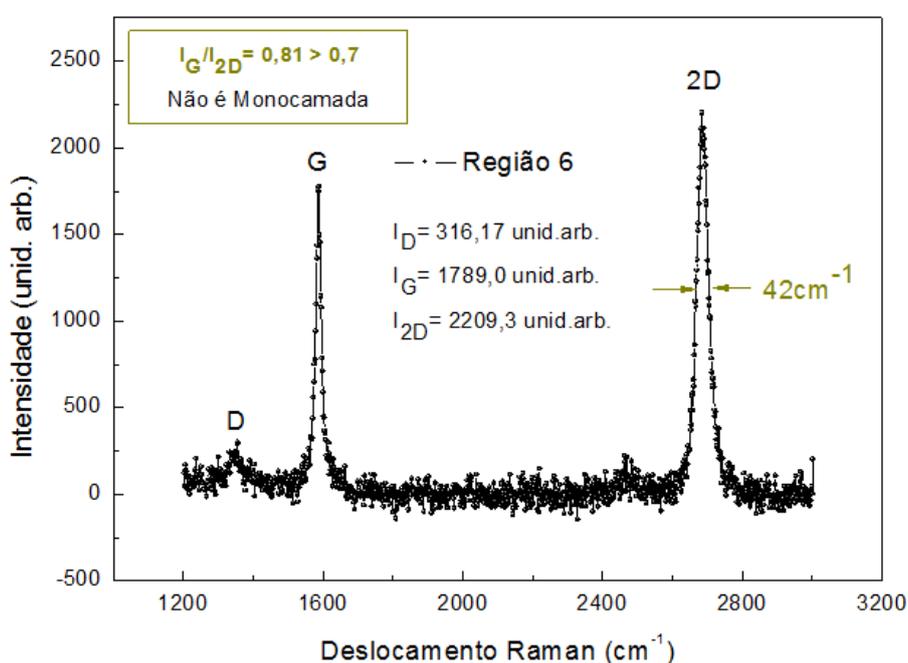


Figura 5.12. Espectro Raman obtido da região 6 do substrato, região provavelmente coberta por uma bicamada de grafeno.

5.1.3) Microscopia de varredura por sonda

Neste tópico será discutida a caracterização estrutural e elétrica do grafeno CVD/Si/SiO₂ através da microscopia de varredura por sonda (SPM). A morfologia superficial foi adquirida por microscopia de força atômica em modo não-contato (AFM – NC), com o intuito de se garantir a não-deformação e a não geração de eventuais danos estruturais no grafeno gerados pelo seu contato com a ponta do *cantilever*. Para se evitar, também, os efeitos da presença da camada de solvatação gerada pela umidade e estabelecida entre a superfície do grafeno e a ponta, as imagens obtidas, tanto em modo não-contato

quanto no modo KPFM e, em análises posteriores dos eletrodepósitos de cobalto, também no modo SCM, foram em atmosfera com umidade relativa do ar controlada abaixo de 10%. Na figura 5.13 tem-se a imagem do equipamento no qual as imagens de SPM do grafeno CVD/Si/SiO₂ foram adquiridas, com destaque para o sistema de controle de umidade relativa do ar.

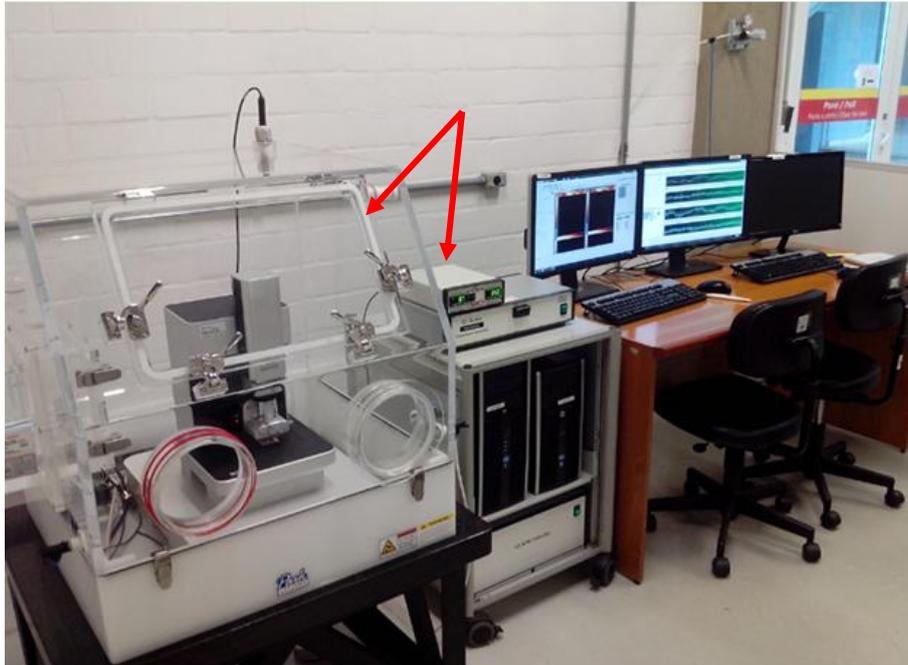


Figura 5.13. Microscópio de varredura por sonda utilizado para a aquisição das imagens em modo não-contato, KPFM e SCM. No detalhe, o sistema de controle da umidade relativa do ar no interior da caixa acrílica que envolve o microscópio (LCS – LNNano – CNPEM).

Na figura 5.14(a) tem-se uma imagem topográfica (área de varredura: 30 μ m x 30 μ m) obtida do grafeno CVD/Si/SiO₂ no modo não-contato. Nesta imagem, pode-se observar todos os tipos de defeitos inerentes ao grafeno CVD, oriundos de seus processos de produção sobre o cobre e de transferência para o Si/SiO₂, defeitos estes já discutidos no capítulo 3. Na imagem, observa-se claramente as corrugações e trincas, falhas de cobertura e alguns resíduos de PMMA. Pode-se observar na figura 5.14(b) o perfil lateral do grafeno CVD, tomando-se como referência a linha AB. A morfologia do grafeno ilustrada na imagem 5.14 corrobora com as morfologias mostradas nas imagens 5.1, 5.2 e 5.3, apesar do fato destas três imagens terem sido obtidas utilizando-se o modo *tapping* do microscópio de força atômica e numa área de varredura de 10 μ m x 10 μ m.

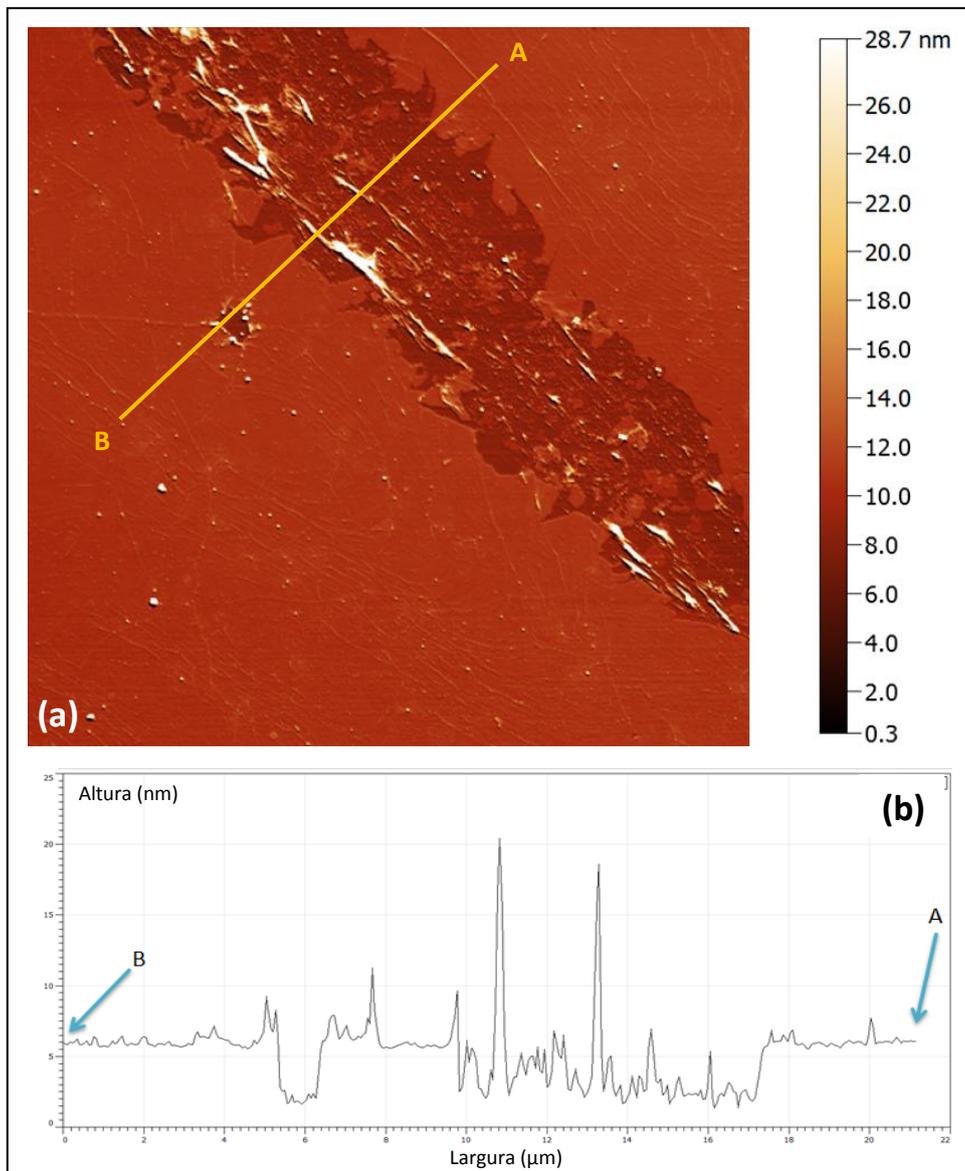


Figura 5.14 (a) Morfologia do grafeno CVD/Si/SiO₂, obtida por AFM – NC, numa área de varredura de 30μm x 30μm; (b) Perfil topográfico do mesmo grafeno CVD, na orientação da linha AB.

A título de comparação com resultados experimentais já reportados na literatura, tem-se nas figura 5.15(a) e 5.15(b) imagens de microscopia de força atômica obtidas por dois grupos de pesquisa distintos [119,120], adquiridas sobre grafeno crescido por CVD sobre cobre e transferido para um substrato isolante de dióxido de silício por processos semelhantes, em que o PMMA é utilizado como polímero suporte. Em ambos os casos, notam-se os contornos de grãos, as ondulações e descontinuidades na estrutura do grafeno.

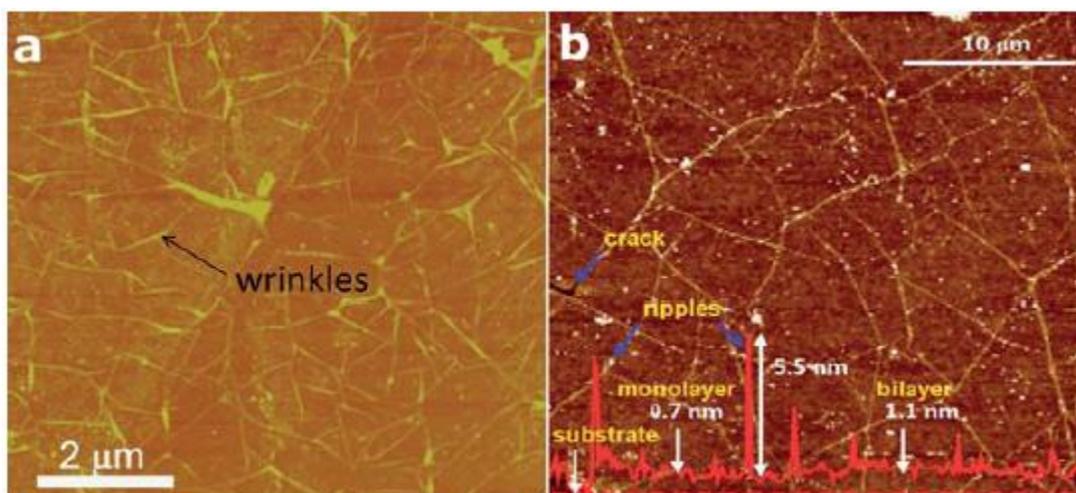


Figura 5.15 (a) Morfologia do grafeno crescido por CVD sobre cobre e transferido para o dióxido de silício utilizando-se o PMMA, em trabalho publicado em periódico da American Chemical Society (2010) [119]; (b) Morfologia do grafeno crescido por CVD sobre cobre e transferido para o dióxido de silício utilizando-se o PMMA, em outro trabalho, porém publicado em periódico do Nature Publishing Group (2010) [120].

No que diz respeito à caracterização elétrica do grafeno CVD, sabe-se que de acordo com as teorias relatadas no capítulo 3, o grafeno apresenta uma alta condutividade elétrica planar. Porém, pelo fato de apresentar alguns defeitos estruturais, sua condutividade elétrica é menor quando comparada com a condutividade de um grafeno produzido por micro esfoliação mecânica. Porém, para ser usado como substrato para eletrodeposição de cobalto, faz-se necessária a realização de um mapeamento superficial dos potenciais elétricos do grafeno CVD, via técnica KPFM. A figura 5.16(a) mostra uma imagem de potencial elétrico da superfície do grafeno CVD, adquirida simultaneamente à imagem topográfica ilustrada em 5.15. Da imagem obtida pela técnica KPFM, pode-se perceber que a distribuição de cargas elétricas na superfície do grafeno, na região analisada, não é completamente uniforme. Nas ondulações, nos contornos de grãos, nos defeitos pontuais ou estruturais e também nas regiões constituídas por mais de uma monocamada, notadamente tem-se um acúmulo maior de cargas elétricas, gerando potenciais elétricos maiores do que nas regiões do grafeno livre de defeitos ou constituídas somente por monocamadas. Deve-se ressaltar que em alguns dos defeitos, a citar o que está indicado pela seta vermelha na figura a seguir, caracterizado por ser uma falha de 1 μm de diâmetro, o alto valor do potencial elétrico se deve, principalmente, a um acúmulo de cargas elétricas estáticas sobre o dióxido de silício exposto, uma vez que este substrato é, do ponto de vista elétrico, um isolante.

De acordo com as teorias da eletrodeposição discutidas no capítulo 2, tem-se que os primeiros depósitos devem ocorrer, preferencialmente, em regiões energeticamente favoráveis, a citar pontos ou regiões com potenciais elétricos mais altos. Portanto, analisando-se a imagem ilustrada em 5.16(a), é de se esperar que os depósitos iniciais de cobalto ocorram preferencialmente sobre ou ao redor das corrugações, de defeitos pontuais ou de multicamadas de grafeno, bem como nas bordas dos defeitos maiores. Na figura 5.16(b) tem-se a ilustração do perfil relativo às variações de potencial, sobre a mesma linha AB ilustrada em 5.15.

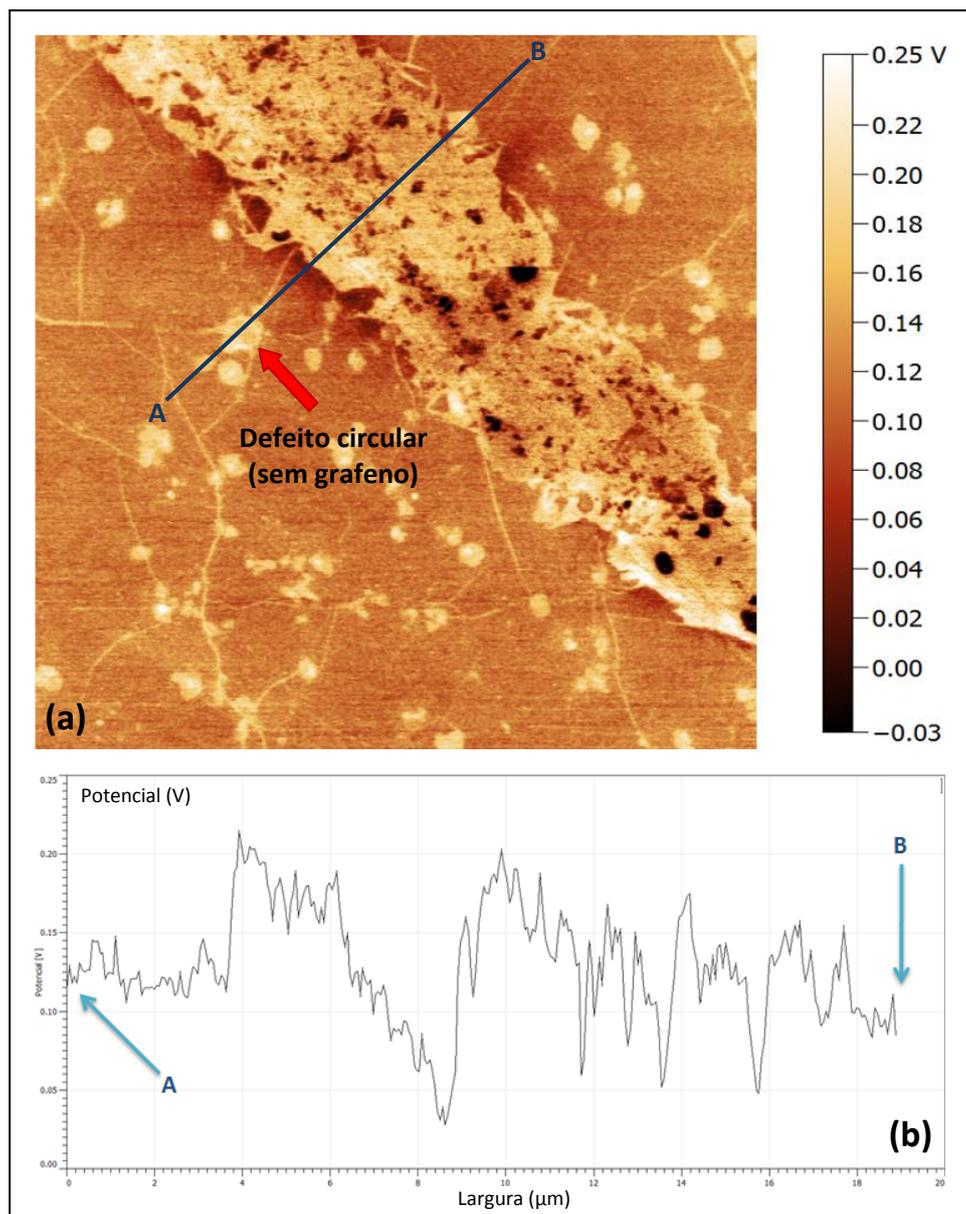


Figura 5.16 (a) Mapeamento de potencial elétrico na superfície do grafeno CVD/Si/SiO₂, obtida por KPFM (30μm x 30μm); (b) Variação de potencial, em perfil, na orientação da linha AB.

5.2) CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DO GRAFENO CVD/SiO₂

Um dos principais objetivos deste trabalho é dominar a técnica de eletrodeposição de cobalto sobre grafeno CVD/Si/SiO₂ e monitorar a evolução da magnetização da amostra, em tempo real, durante o processo de eletrodeposição, através de um AGFM *in-situ*, conforme descrito no item 4.1.2. Porém, deve-se averiguar, obrigatoriamente, o comportamento magnético do grafeno CVD/Si/SiO₂ no seu estado virgem, após os quatro procedimentos de limpeza já citados, livre de qualquer depósito de cobalto, mesmo conhecendo-se previamente que o silício e o carbono são materiais diamagnéticos [121].

O procedimento de eletrodeposição de materiais magnéticos *in-situ* sobre qualquer tipo de substrato envolve algumas etapas importantes, a citar, a confecção da haste em que o substrato deverá ser colocado para a realização dos depósitos e das medidas magnéticas, a produção do contato elétrico no substrato para torná-lo, efetivamente, o eletrodo de trabalho e a confecção da máscara que delimitará a área de deposição do material magnético com verniz isolante. Na figura 5.17 tem-se a ilustração de uma das hastes confeccionadas para este trabalho para medidas de magnetização no AGFM *in-situ*.

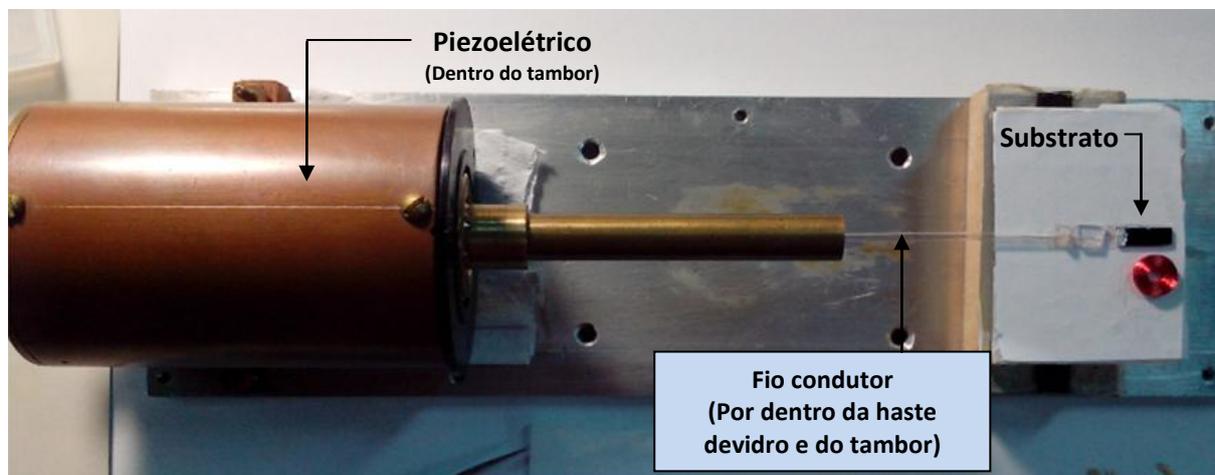


Figura 5.17. Haste do AGFM *in-situ* para realização de eletrodepósitos e de medidas magnéticas na configuração perpendicular.

O fio de cobre que passa pelo interior da haste de vidro tem uma de suas extremidades permanentemente conectada ao eletrodo de trabalho do potenciostato, enquanto que a outra extremidade deverá ser conectada ao substrato em que se deseja eletrodepositar o material magnético. A conexão do fio no substrato deverá ser feita com tinta condutiva de prata, mas, antes que tal conexão seja feita, deve-se fazer a aquisição de uma curva MxH somente da

haste, sem substrato, sem tinta prata e sem verniz isolante. Pelo fato de o suporte em que se prende o substrato ser uma lamínula de vidro e este ser um material diamagnético, desde que livre de qualquer contaminação de caráter ferromagnético, a curva MxH característica desta medida deverá ser uma reta que passa pela origem dos eixos coordenados e pelos quadrantes pares do sistema cartesiano em questão. Na figura 5.18(a) é mostrada a curva obtida para a lamínula da haste do AGFM. O resultado obtido está em conformidade com a teoria, indicando uma curva MxH característica para materiais diamagnéticos [15].

O substrato a ser utilizado como eletrodo de trabalho deverá estar preso à lamínula de vidro com uma resina de fácil remoção e sem contaminantes ferromagnéticos. O material ideal para esta finalidade é a graxa de silicone, que deverá ser magneticamente testada no AGFM antes de se fixar o substrato. A graxa de silicone, livre de contaminações ferromagnéticas, deverá apresentar um comportamento diamagnético, semelhante ao do vidro. A figura 5.18(b) ilustra o resultado obtido na medida magnética da graxa de silicone sobre o vidro: uma curva MxH característica de materiais diamagnéticos [15].

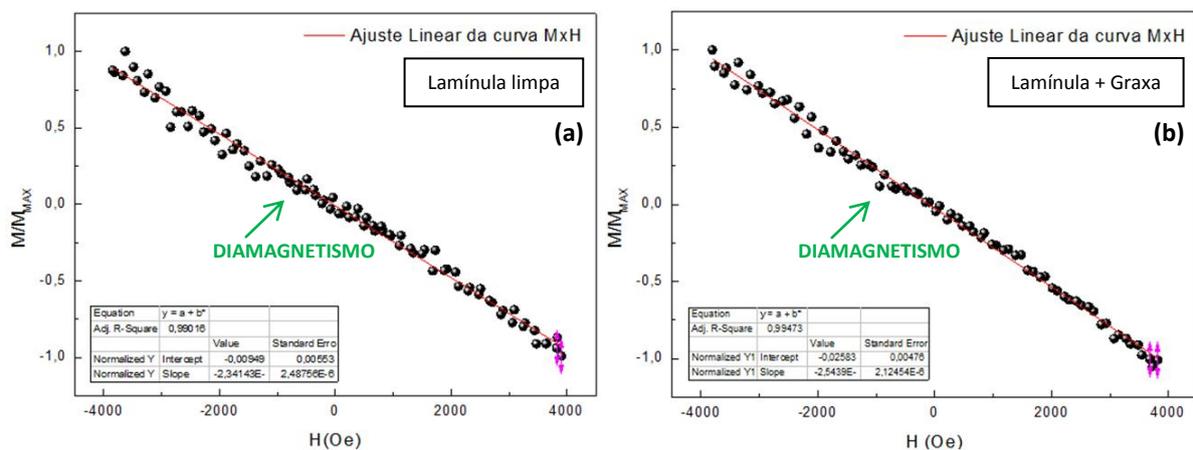


Figura 5.18. Curvas MxH características de materiais diamagnéticos: (a) lamínula de vidro da haste do AGFM; (b) lamínula de vidro com graxa de silicone.

O verniz isolante utilizado na delimitação da área de eletrodeposição nada mais é do que esmalte de unha, livre de qualquer contaminação ferromagnética. Deve-se testá-lo magneticamente, colocando-o sobre a lamínula de vidro da haste do AGFM em quantidade e geometria semelhante à que será utilizada nas máscaras delimitadoras. Na ausência de contaminações ferromagnéticas, a curva MxH característica do verniz deverá ser a de um material diamagnético [15], semelhante à ilustrada na figura 5.19(a), obtida para o verniz utilizado neste trabalho.

A tinta condutiva de prata também deve ser testada magneticamente no AGFM. Pelo fato de a prata ser um material diamagnético [121], esperava-se que a tinta condutiva constituída deste material também fosse. Porém, os primeiros testes indicaram um resultado diferente. Colocando-se sobre a lamínula de vidro da haste uma quantidade semelhante à que seria utilizada para a realização dos contatos elétricos, exatamente na mesma geometria e posição em que este deveria estar sobre o substrato, obteve-se como resposta uma curva MxH característica de um material paramagnético, indicando forte contaminação da tinta condutora.

Com o intuito de se dirimir o efeito da contaminação ferromagnética da tinta prata, alguns testes adicionais tiveram de ser realizados. Começou-se a colocar a tinta prata sobre a lamínula de vidro em regiões que se afastavam gradualmente da região de ação do gradiente de campo gerado pelas bobinas ligadas ao gerador de funções do AGFM *in-situ*. Em cada ponto era feita a aquisição da curva MxH e, dos resultados obtidos, pôde-se concluir que se o contato elétrico fosse feito a uma distância igual ou superior a 12mm, a contar da base da lamínula, conforme ilustrado na figura 5.20, o efeito paramagnético não era mais identificado nas medidas MxH. O sinal resultante passou a ser estritamente diamagnético, como pode ser verificado na figura 5.19(b). A consequência imediata deste fato é a necessidade de se cortar os substratos em comprimentos iguais ou superiores a 12mm, exigindo-se um gasto adicional de material para a confecção das amostras.

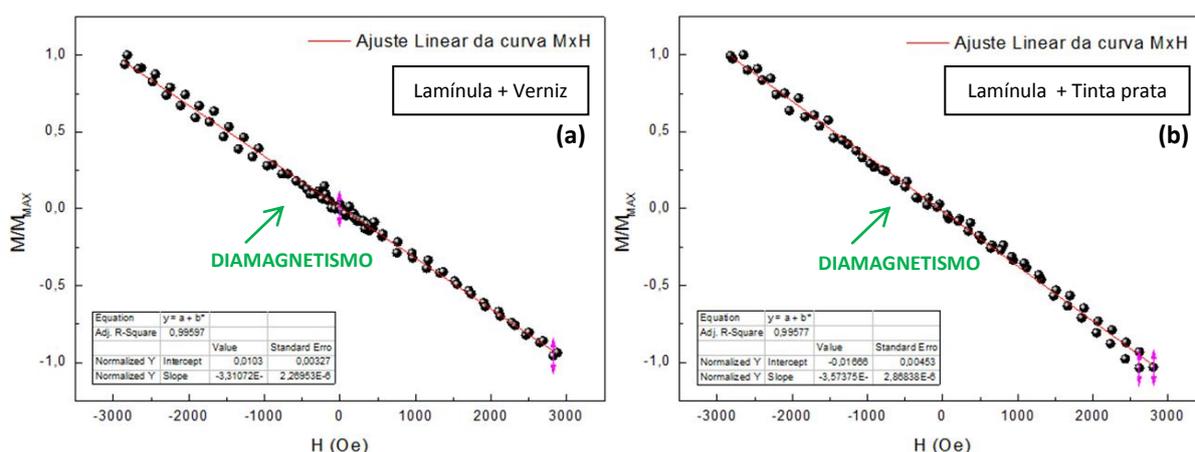


Figura 5.19. Curvas MxH características de materiais diamagnéticos: (a) lamínula de vidro da haste do AGFM com verniz isolante (esmalte de unha); (b) lamínula de vidro com tinta condutiva de prata afastada 12mm de sua base.

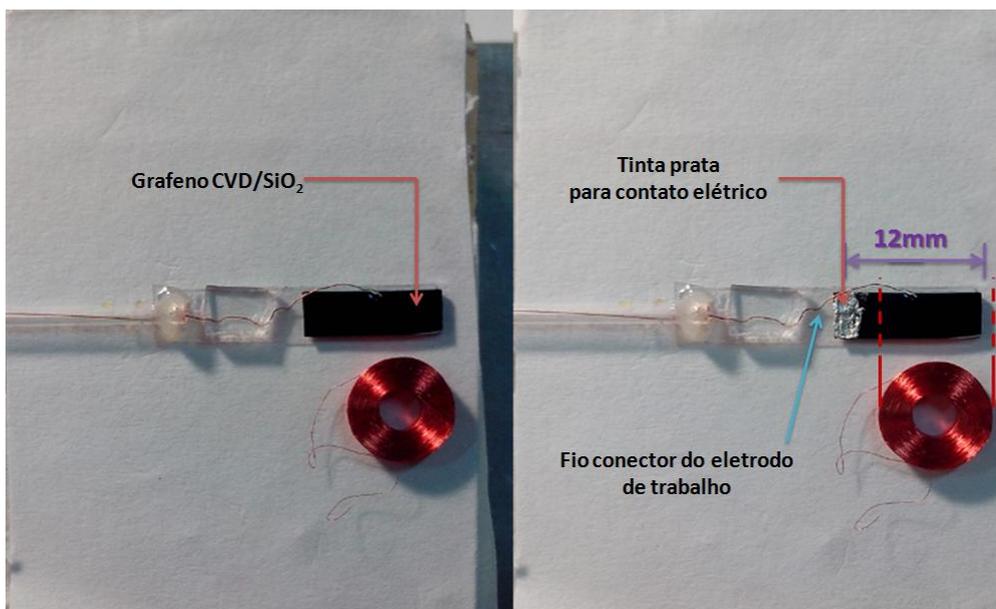


Figura 5.20. Substrato de grafeno CVD/Si/SiO₂ sobre a lamínula de vidro da haste do AGFM: o contato elétrico de tinta prata deverá estar fora da região das bobinas de gradiente de campo magnético. Deverá ser feito a aproximadamente 12mm da base da lamínula. No detalhe, pode-se verificar o fio que conecta o substrato ao eletrodo de trabalho do potenciostato.

Feitos os testes da lamínula de vidro limpa, com a graxa de silicone, com o verniz isolante e com a tinta prata, em que todos os resultados obtidos foram curvas MxH características de materiais diamagnéticos e, portanto, sem contaminações magnéticas, deve-se testar magneticamente o grafeno CVD/Si/SiO₂. Corta-se, então, o substrato em questão com dimensões aproximadamente iguais 12mm x 4mm para que o mesmo fique totalmente sobre a lamínula de vidro. Em seguida, deverão ser feitos os procedimentos de limpeza já discutidos em itens anteriores e, somente após a limpeza, o grafeno CVD deverá ser preso à lamínula com a graxa de silicone. A figura 5.21(a) ilustra a curva MxH obtida do grafeno CVD/Si/SiO₂, com característica de material diamagnético. Pode-se concluir, então, que o grafeno que será utilizado como substrato para eletrodepósitos de cobalto está livre de contaminações magnéticas apreciáveis.

Garantida a ausência de contaminações magnéticas apreciáveis no grafeno CVD, faz-se o contato elétrico com tinta condutiva de prata de acordo com o procedimento anteriormente descrito e ilustrado na figura 5.20. Aguarda-se a cura total da tinta prata para, em seguida, levar o sistema lamínula + graxa + grafeno + tinta prata ao AGFM para o teste magnético. O resultado obtido – novamente uma curva MxH característica de materiais diamagnéticos – está ilustrado na figura 5.21(b).

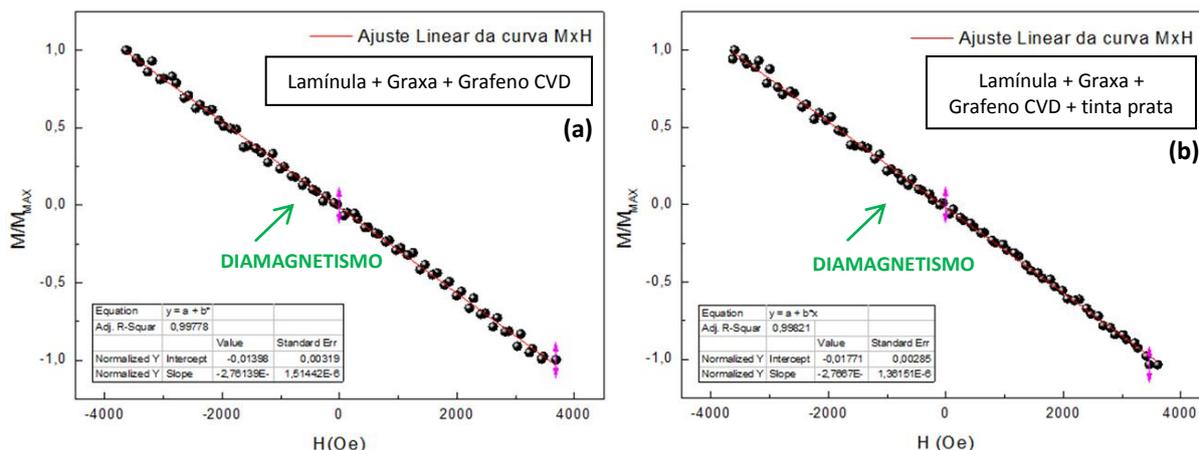


Figura 5.21. Curvas MxH características de materiais diamagnéticos: **(a)** lamínula de vidro da haste do AGFM + graxa de silicone + grafeno CVD/Si/SiO₂; **(b)** lamínula de vidro da haste do AGFM + graxa de silicone + grafeno CVD/Si/SiO₂ + tinta condutiva de prata.

Os últimos dois passos da caracterização magnética do substrato grafeno CVD/Si/SiO₂ consistem em cobrir o contato elétrico de tinta prata com o verniz isolante e, em seguida, delimitar a área que será exposta ao eletrólito, região esta em que ocorrerão os depósitos de cobalto, também com o mesmo verniz isolante. Após a cura do verniz, adquire-se a curva MxH do conjunto todo e verifica-se um comportamento diamagnético, conforme ilustrado na figura 5.22.

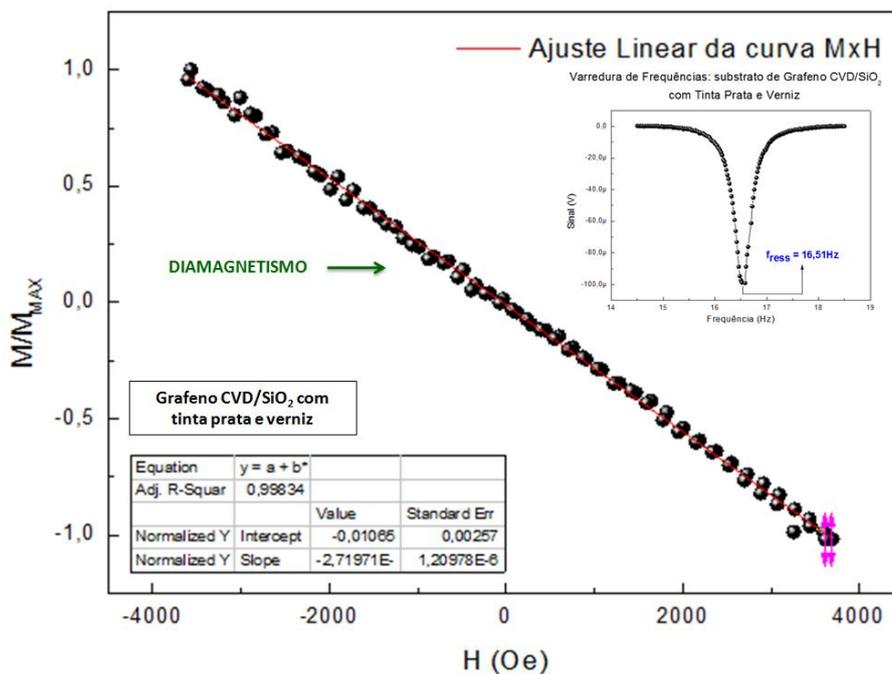


Figura 5.22. Curva MxH do sistema lamínula de vidro da haste do AGFM + graxa de silicone + grafeno CVD/Si/SiO₂ + tinta condutiva de prata + verniz isolante.

5.3) ESTUDO ELETROQUÍMICO: GRAFENO CVD/Si/SiO₂ COMO ELETRODO DE TRABALHO

Na caracterização eletroquímica do grafeno CVD/Si/SiO₂, são necessárias a produção de dois tipos de soluções eletrolíticas: uma, à base de sulfato de cobalto, que será usada para a realização dos eletrodepósitos, e uma segunda, conhecida por solução branca ou solução de base, que apresenta a mesma composição e estequiometria da solução anterior, mas sem o sulfato de cobalto. Esta solução é utilizada, basicamente, para se verificar os potenciais em que ocorre a formação e, conseqüentemente, do hidrogênio durante o procedimento eletrolítico, e também para se verificar a ocorrência, ou não, de redução de íons a metal dos componentes desta solução branca ao entrarem em contato com o grafeno. Recomenda-se produzir soluções novas para cada conjunto de eletrodepósitos e medidas magnéticas que forem realizadas.

As soluções produzidas obedecem às composições e estequiometrias indicadas abaixo, bem como seu pH. Em trabalhos anteriores sobre eletrodeposição de materiais magnéticos realizados no Laboratório de Magnetismo [15,16], as soluções utilizadas apresentavam composições semelhantes às utilizadas neste trabalho, somente com uma diferença na quantidade de sulfato de cobalto, que nos dois trabalhos referenciados foi de 1×10^{-3} mol/L.

Solução de base: H₂SO₄ (1×10^{-3} mol/L) + K₂SO₄ (10^{-2} mol/L) + KCl (10^{-4} mol/L) - pH ≈ 3,5

Solução de cobalto: CoSO₄ (51×10^{-3} mol/L) + H₂SO₄ (1×10^{-3} mol/L) + K₂SO₄ (10^{-2} mol/L) + KCl (10^{-4} mol/L) - pH ≈ 3,5

As soluções foram preparadas 72h antes da realização das voltametrias e das deposições para que ocorra sua total estabilização. Deve-se ressaltar, também, que um fio de platina foi utilizado como contra eletrodo. Na figura 5.23 é apresentada uma voltametria cíclica obtida com a solução de base, sem adição de íons metálicos. A varredura foi realizada a partir do potencial 0V, até -1,4V. O desprendimento de hidrogênio pode vir a afetar a nucleação e o crescimento das nanoestruturas, exercendo influência direta em suas propriedades estruturais e magnéticas. Devido a este fato, é recomendado que o eletrodepósito, no caso de cobalto, ocorra num valor de potencial de baixo desprendimento de hidrogênio. Já na figura 5.24 é apresentada uma das curvas de voltametria que foram realizadas para o grafeno CVD/Si/SiO₂ com a solução de sulfato de cobalto, sendo a taxa de varredura do potencial de 10mV/s. Especificamente para o cobalto, as deposições acontecem entre -1,05V e -1,15V, sendo que os

depósitos potenciostáticos realizados neste trabalho ocorreram no potencial de $-1,06\text{V}$, que é um potencial de baixo desprendimento de hidrogênio e que provoca uma movimentação de íons na solução com velocidade mais baixa, permitindo assim, um melhor controle no eletrodepósito sobre o grafeno CVD.

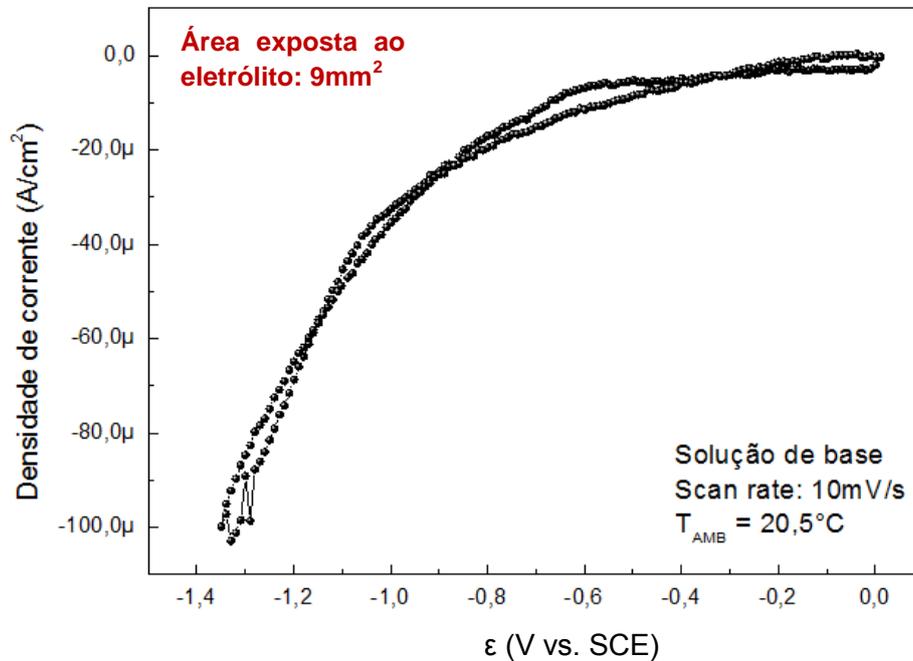


Figura 5.23. Voltametria cíclica obtida para o grafeno CVD/Si/SiO₂ quando imerso em solução de base com $\text{pH} \approx 3,5$, em varredura de 0 a $-1,4\text{V}$, a uma taxa de 10mV/s .

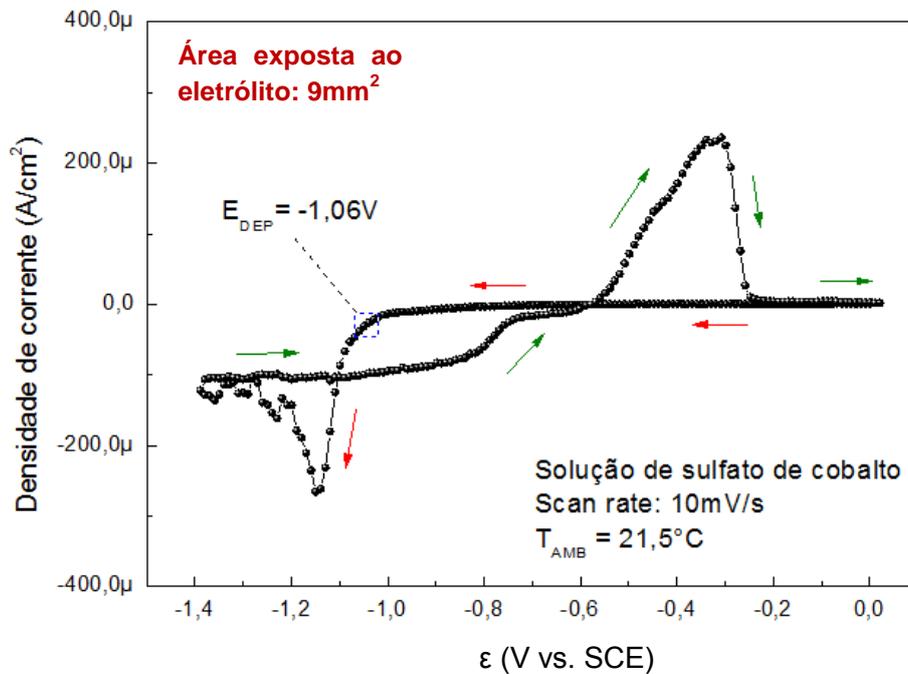


Figura 5.24. Voltametria cíclica obtida para o grafeno CVD/Si/SiO₂ quando imerso em solução de sulfato de cobalto com $\text{pH} \approx 3,5$, em varredura de 0 a $-1,4\text{V}$, a uma taxa de 10mV/s .

Entre -1,15V e -1,4V, o módulo da densidade de corrente diminui e, simultaneamente, tem-se um incremento na formação de hidrogênio. Quando ocorre a reversão na varredura de potencial, nota-se o *looping* de nucleação entre -1,10V e -0,6V e, entre -0,6V e -0,25V, ocorre a formação da região anódica, em que o cobalto depositado é dissolvido. Um dado importante que pode ser extraído da curva de polarização anódica é a quantidade de carga elétrica associada à dissolução do material que foi eletrodepositado. Sabe-se que quanto maior for esta quantidade de carga elétrica, maior será a quantidade de material dissolvido e, por consequência, maior será a quantidade de material eletrodepositado. O método utilizado para se estimar a referida quantidade de carga, bem como a espessura de filmes finos, caso seja esta a estrutura eletrodepositada, é o método de *stripping*, discutido no capítulo 2 deste trabalho, a partir da área abaixo da curva de polarização anódica. Deve-se ressaltar que para a realização deste cálculo, a curva de voltametria deverá estar em função do tempo de procedimento eletroquímico ao invés de potencial, tal como ilustrado na figura 5.25. Neste caso, tem-se que a área abaixo da curva de polarização anódica foi de 3,94 mC/cm². Sabendo-se que a superfície exposta ao eletrólito foi de aproximadamente 9 mm², pode-se concluir que a quantidade de carga elétrica envolvida na dissolução/depósito de cobalto durante a voltametria realizada foi de 354 μC.

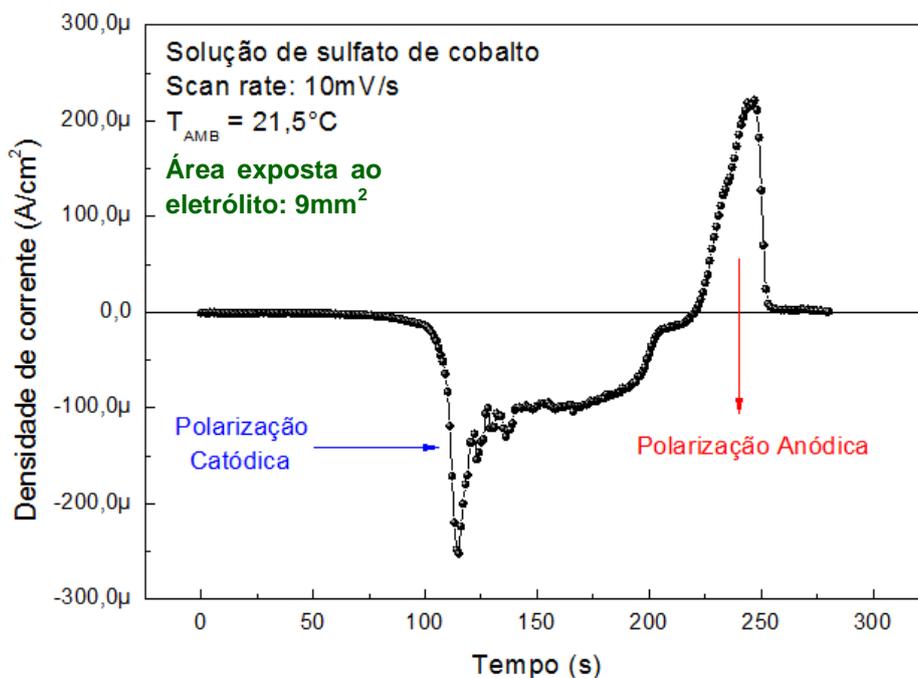


Figura 5.25. Curva de densidade de corrente em função do tempo de procedimento eletroquímico, obtida para o grafeno CVD/Si/SiO₂ quando imerso em solução de sulfato de cobalto com pH ≈ 3,5, em varredura a uma taxa de 10mV/s.

Capítulo 6

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE COBALTO/GRAFENO CVD/SiO₂/Si

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos das análises magnéticas realizadas *in-situ* nas amostras produzidas por eletrodeposição potenciostática de cobalto sobre os seguintes substratos:

- ❖ grafeno CVD/Si/SiO₂;
- ❖ grafeno CVD/cobre;
- ❖ ouro/silício (100);
- ❖ cobre policristalino.

Também serão discutidos os resultados obtidos das análises por XPS realizadas em algumas das amostras de cobalto produzidas por eletrodeposição sobre o grafeno CVD/Si/SiO₂.

6.1) CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DO COBALTO/GRAFENO CVD/SiO₂ – CONFIGURAÇÃO PARALELA DE CAMPO APLICADO

Após o substrato de grafeno CVD/SiO₂/Si ser colocado na haste para medidas de magnetização em configuração paralela de campo e após, também, o contato elétrico e a máscara com verniz terem sido feitas, eletrodepósitos de cobalto em diferentes intervalos de tempo foram realizados no potencial -1,06V. Porém, antes da realização dos eletrodepósitos e após a montagem da célula eletrolítica no AGFM, já com a solução à base de CoSO₄, fez-se necessária a realização de uma varredura de frequências com o intuito de se descobrir a frequência de ressonância do sistema, frequência na qual as medidas magnéticas foram realizadas. Também foi tomada uma curva MxH do substrato de grafeno CVD virgem quando este se encontrava dentro da solução eletrolítica. Os resultados da varredura de frequência e da curva MxH obtida antes dos eletrodepósitos estão ilustradas nas figura 6.1(a) e 6.1(b), respectivamente.

Outro fato importante a ser ressaltado é que, após a realização de cada eletrodepósito de cobalto, o sistema deverá estar ajustado para permanecer no potencial de -0,58V, valor este conhecido por potencial de repouso (V_{SB}), durante toda a aquisição da curva MxH, uma vez que neste potencial não ocorre nem depósito e nem dissolução do material magnético

depositado. Após a aquisição da curva $M \times H$, uma varredura do potencial $-0,6V$ até $0V$ (região anódica) é realizada a uma taxa de $5mV/s$, dissolvendo-se o material anteriormente depositado. Em seguida, uma nova curva $M \times H$ é adquirida com o intuito de verificar-se a existência ou não de resíduos do material magnético sobre o substrato. Os procedimentos de eletrodeposição, aquisição da curva $M \times H$, dissolução do material depositado e, novamente, aquisição da curva $M \times H$ foram realizados para cada intervalo de tempo de depósito de cobalto e sempre sobre o mesmo substrato de grafeno CVD/ SiO_2/Si . Foram feitos eletrodepósitos de cobalto nos seguintes intervalos de tempo Δt_{DEP} : 2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 15, 17, 20, 30, 50, 70, 80 e 100s. Na figura 6.2 tem-se as curvas $M \times H$ obtidas após o depósito de cobalto (coluna da esquerda) e após a dissolução do material magnético (coluna da direita) para todos os intervalos de tempo citados anteriormente.

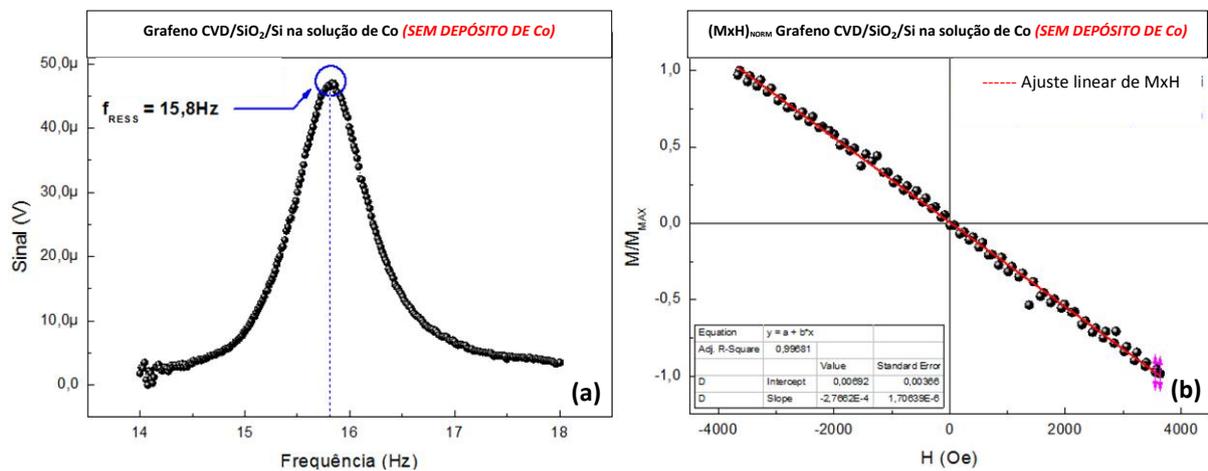
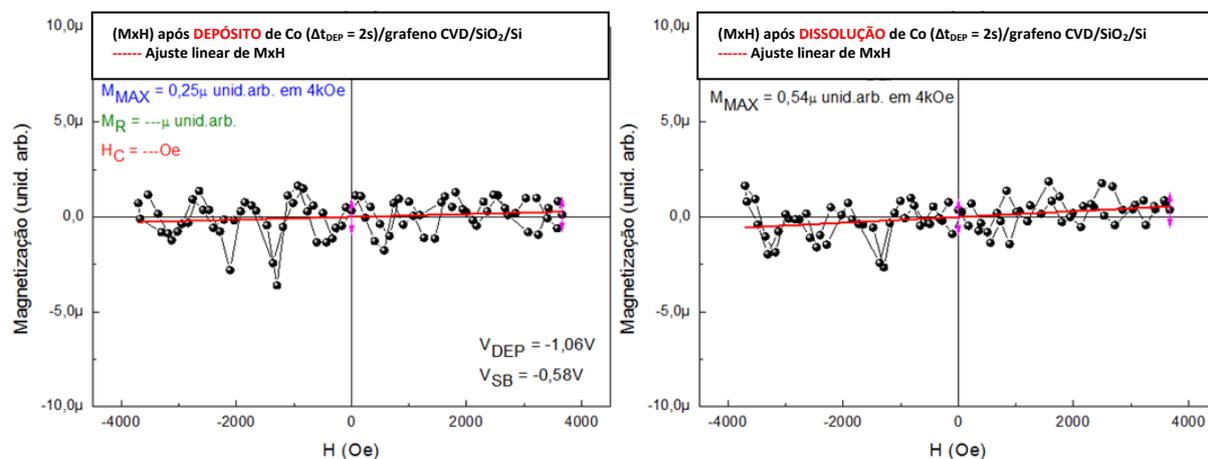
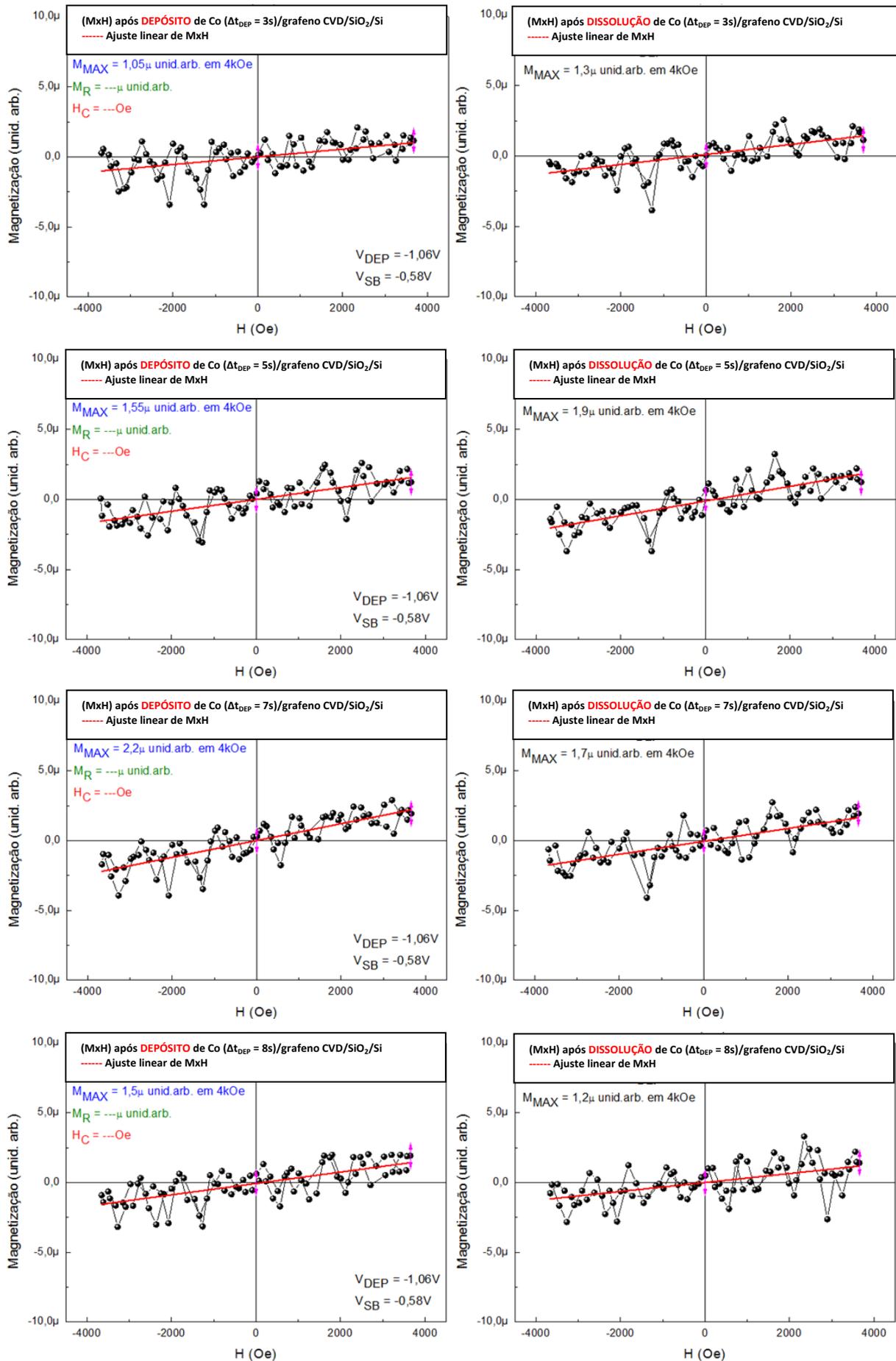
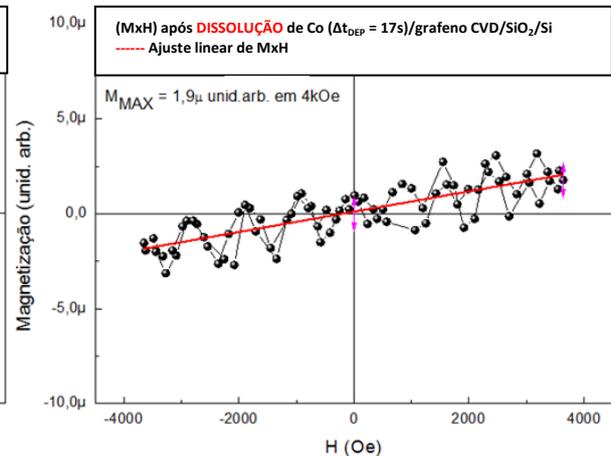
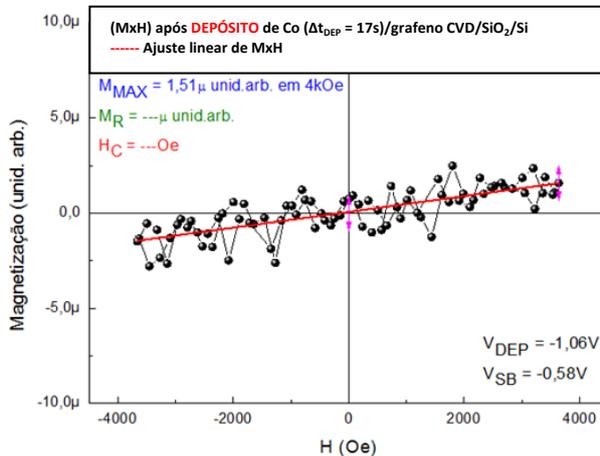
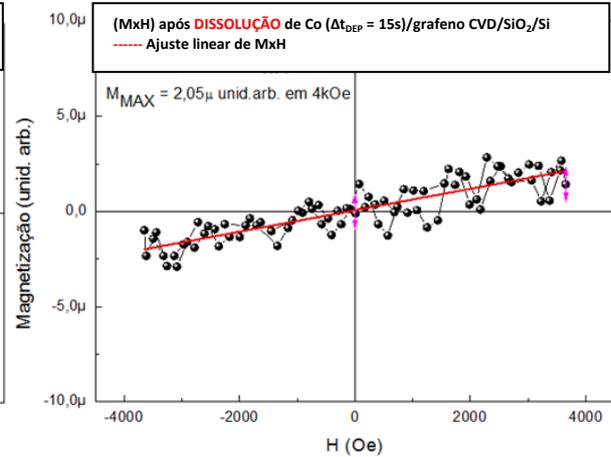
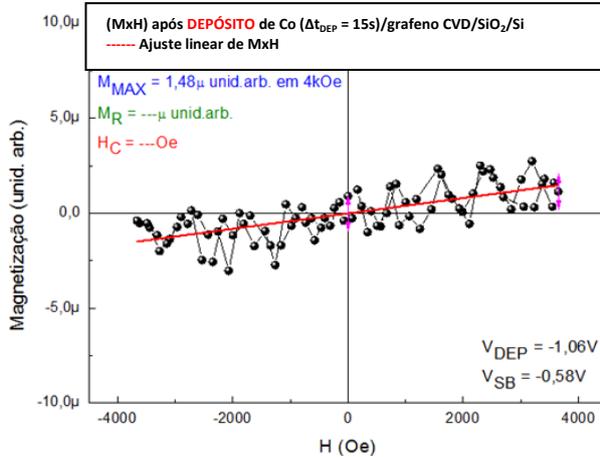
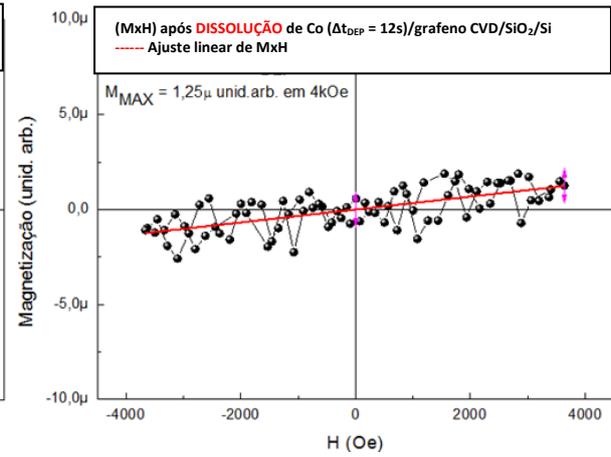
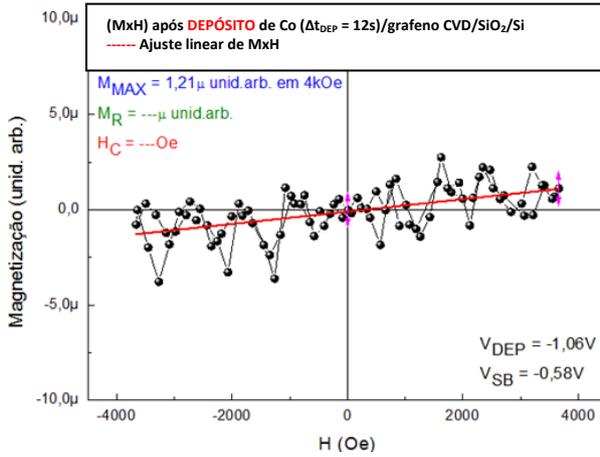
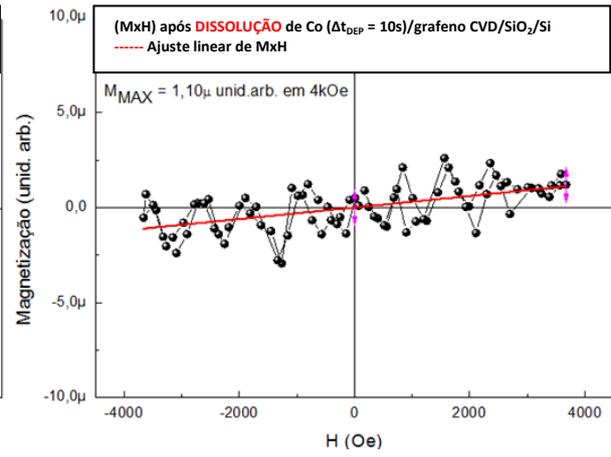
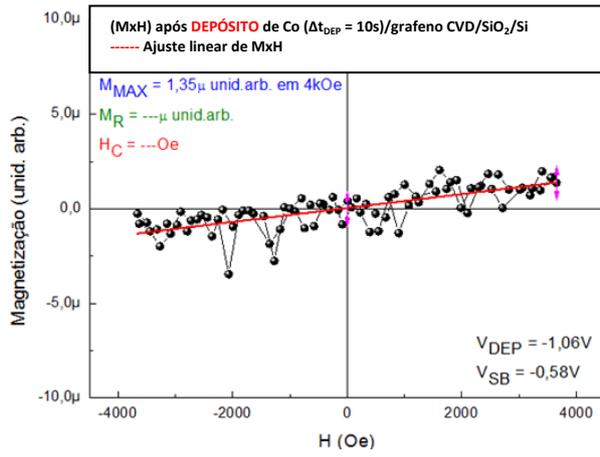
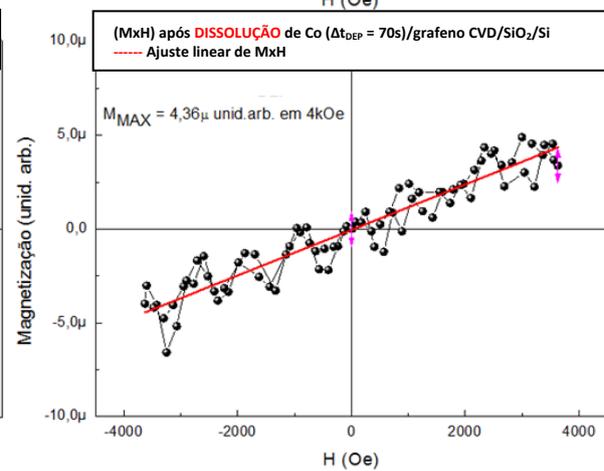
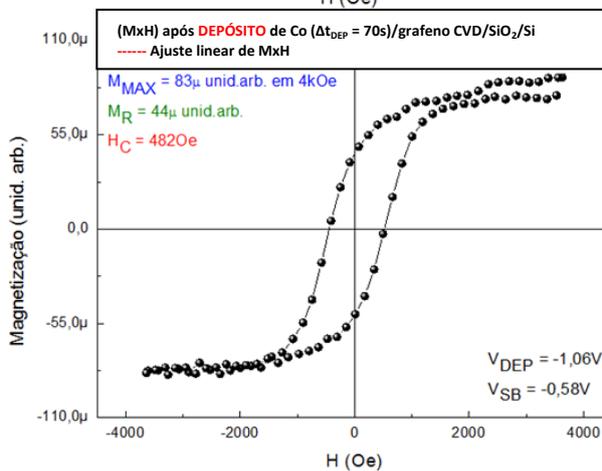
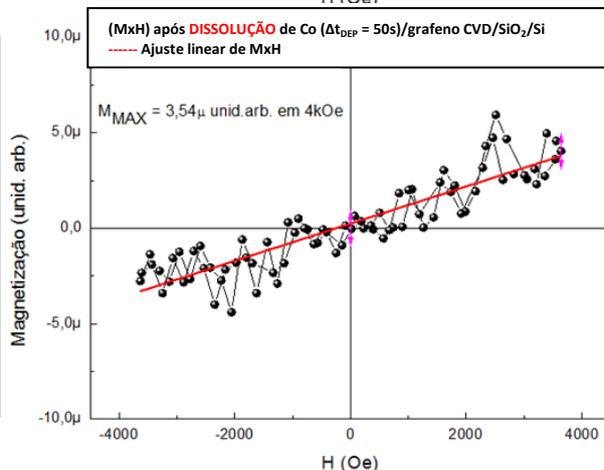
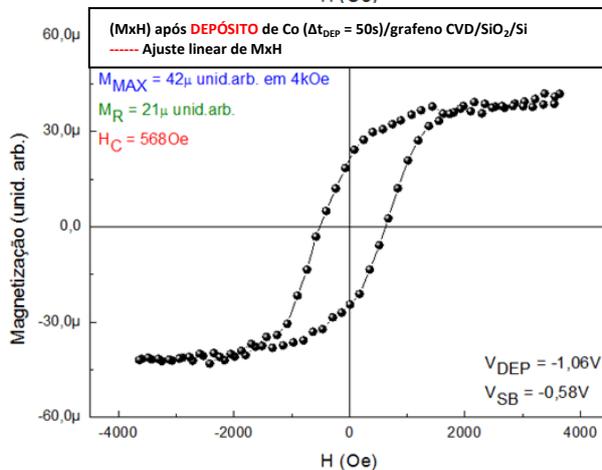
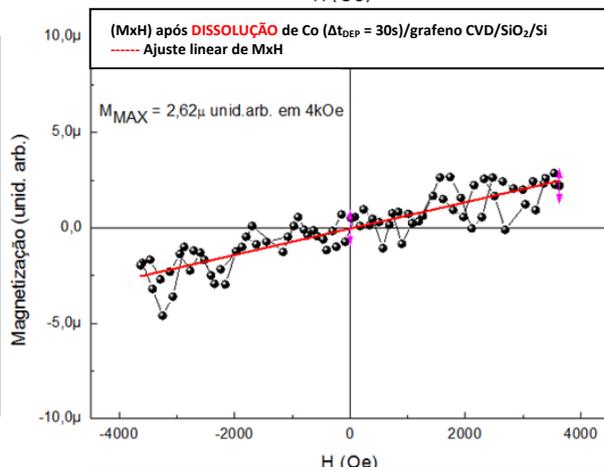
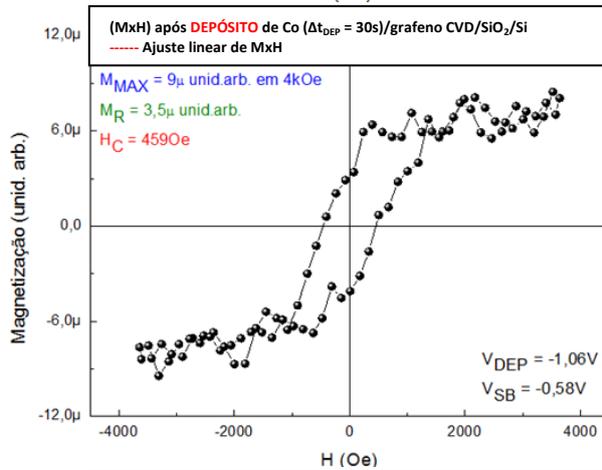
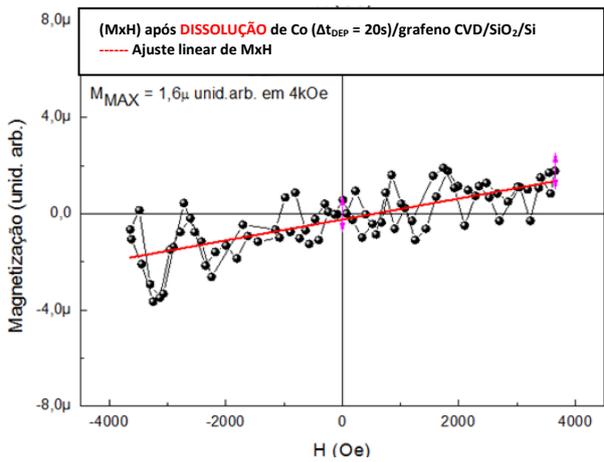
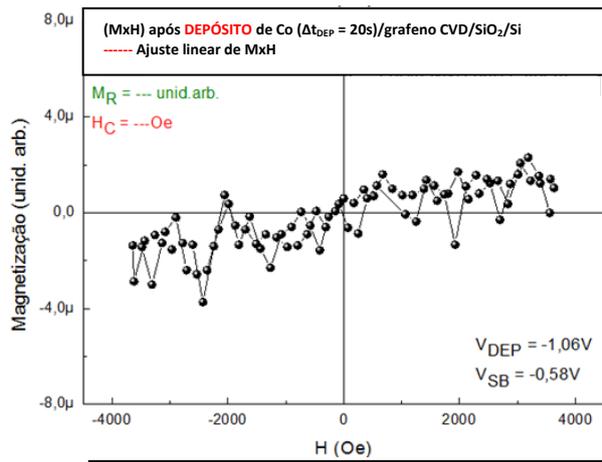


Figura 6.1. (a) Varredura de frequências para determinação da frequência de ressonância do sistema; (b) Curva $M \times H$ adquirida do grafeno CVD/ SiO_2/Si no interior da solução eletrolítica, já com contato elétrico feito e com máscara de verniz produzida.









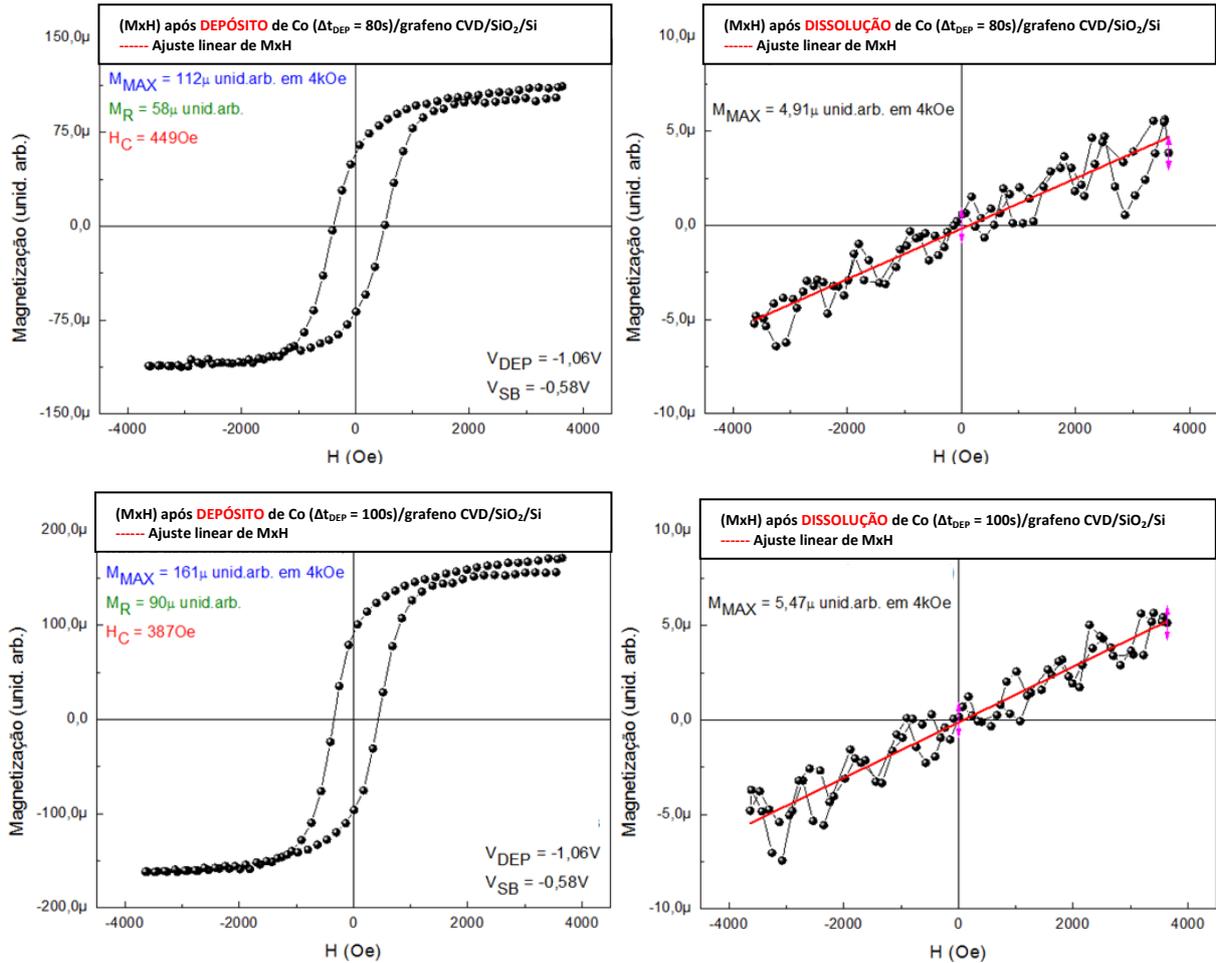


Figura 6.2. (coluna da esquerda) Curvas MxH obtidas imediatamente após os eletrodepósitos de cobalto em diferentes intervalos de tempo; **(coluna da direita)** Curvas MxH obtidas após a dissolução do cobalto eletrodepositado. Em ambos os casos, a contribuição diamagnética foi descontada.

Nas figuras 6.3(a) e 6.3(b) têm-se as ilustrações dos comportamentos da magnetização máxima (M_{MAX}) das amostras de cobalto/grafeno CVD, em função do tempo de depósito Δt_{DEP} , valor este que nada mais é do que a intensidade do sinal elétrico (μV) proporcional à magnetização do material, medida no campo máximo aplicado de 4kOe, após o eletrodepósito e após a dissolução do material eletrodepositado, respectivamente. Um fato que pode ser nitidamente observado na figura 6.3(a) é a presença de um platô na medida do sinal M_{MAX} entre os intervalos de tempo de depósito de cobalto de 3s e 20s. Após o intervalo de tempo de 20s, o sinal de M_{MAX} aumenta praticamente de maneira exponencial. Já na figura 6.3(b) pode-se observar outros fenômenos interessantes: (i) sempre após as dissoluções, uma determinada quantidade de cobalto remanesce sobre o grafeno CVD, sendo que a quantidade de cobalto remanescente é gradativamente maior quanto maior é o intervalo de tempo de eletrodepósito. Tal fato pode ser verificado observando-se os valores do sinal proporcional à magnetização máxima após a dissolução, medida em 4kOe (M_{MAX}^{AD}). (ii) quando foram dissolvidos os

eletrodepósitos ocorridos nos intervalos de tempo entre 2 e 20s, os valores para M_{MAX}^{AD} observados foram praticamente iguais aos valores obtidos imediatamente após os depósitos de cobalto, nos correspondentes intervalos de tempo. Tal fato traz consigo um forte indício de que o material magnético que foi depositado sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si, entre os intervalos de tempo de 3 e 20s, não está sendo dissolvido. As discussões sobre os possíveis motivos para existência destes platôs nas curvas ilustradas nas figuras 6.3(a) e 6.3(b), bem como as discussões sobre os processos de dissolução do cobalto ocorrerão posteriormente, neste capítulo.

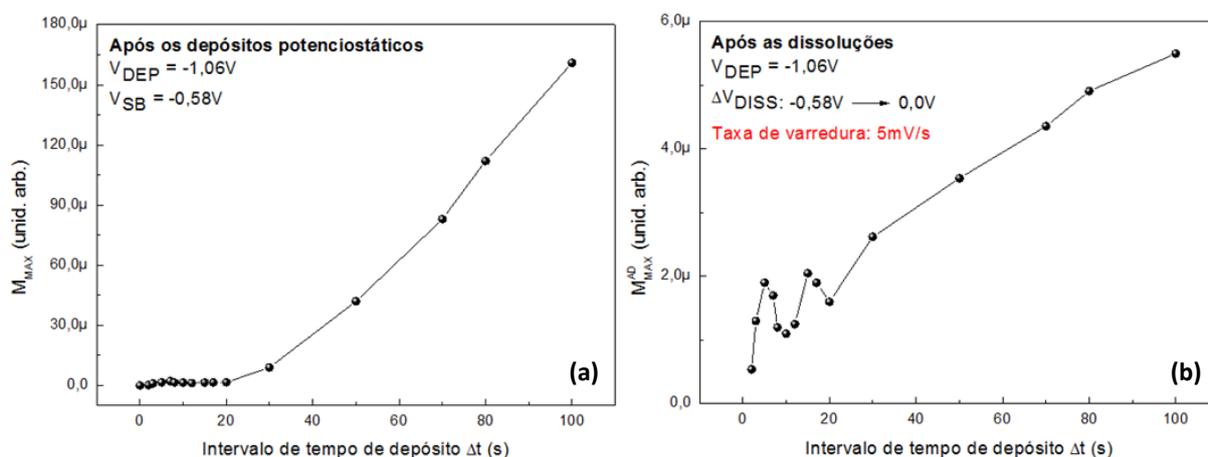


Figura 6.3. Sinal elétrico proporcional à magnetização, medida em $H = 4kOe$ (M_{MAX}) das amostras de cobalto/grafeno CVD (a) após os eletrodepósitos de cobalto e (b) após as dissoluções do cobalto eletrodepositado.

Na figura 6.4 tem-se, na mesma imagem, as variações no campo coercivo (H_C) das amostras de cobalto/grafeno CVD produzidas e do sinal elétrico proporcional à magnetização remanente (M_R) das mesmas amostras em função dos intervalos de tempo de depósito de cobalto. Para os mesmos intervalos de tempo em que ocorre a formação do platô (para Δt_{DEP} entre 2 e 20s) ilustrado na figura 6.3(a), tanto a coercividade H_C quanto a remanência M_R apresentam valores praticamente nulos, numa situação em que, para estes mesmos intervalos de tempo, as curvas $M \times H$ não apresentam saturação magnética para o campo máximo aplicado de 4kOe. Para eletrodepósitos de cobalto realizados a partir do intervalo de tempo de 50s, nota-se uma tendência de decréscimo de H_C com o aumento na quantidade de cobalto presente na amostra, possivelmente indicando que o incremento na quantidade de material magnético depositado tende a transformar a amostra num material com características cada vez mais próximas às de um material magneticamente macio (permeabilidade magnética mais elevada) [121]. O sinal elétrico proporcional a M_R segue exatamente o mesmo

comportamento do sinal proporcional à M_{MAX} , em que ambos aumentam com o aumento da quantidade de material magnético depositado sobre o grafeno.

Já na figura 6.5 tem-se a ilustração de todas as curvas $M \times H$, num mesmo sistema de eixos cartesianos, obtidas de maneira *in-situ*, após cada um dos eletrodepósitos de cobalto realizados sobre o grafeno CVD. Com esta figura, é possível verificar, principalmente para eletrodepósitos realizados em intervalos de tempo maiores, as variações nos sinais de H_C , de M_R e de M_{MAX} .

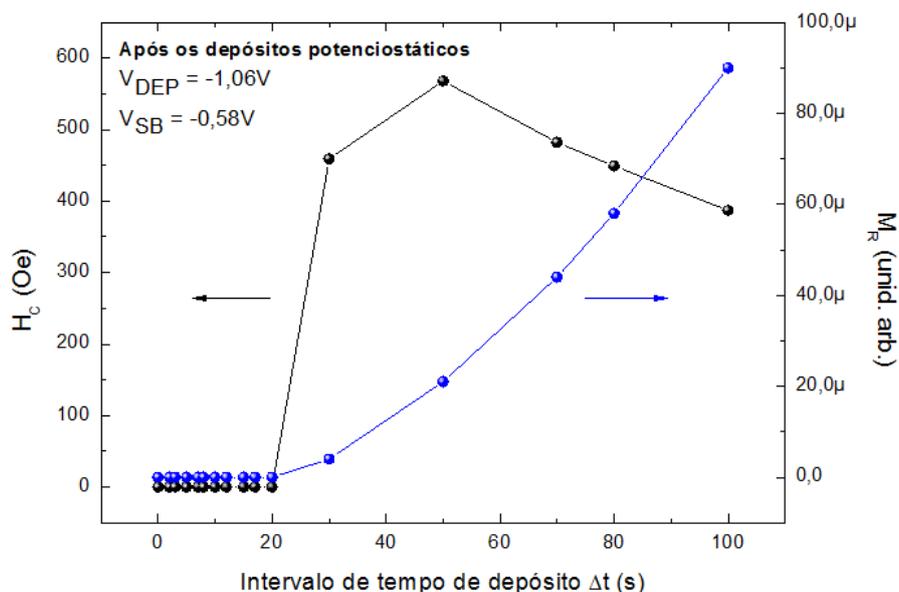


Figura 6.4. Variações no campo coercivo (H_C) das amostras de cobalto/grafeno CVD produzidas e do sinal elétrico proporcional à magnetização remanente (M_R) das mesmas amostras em função dos intervalos de tempo de depósito de cobalto.

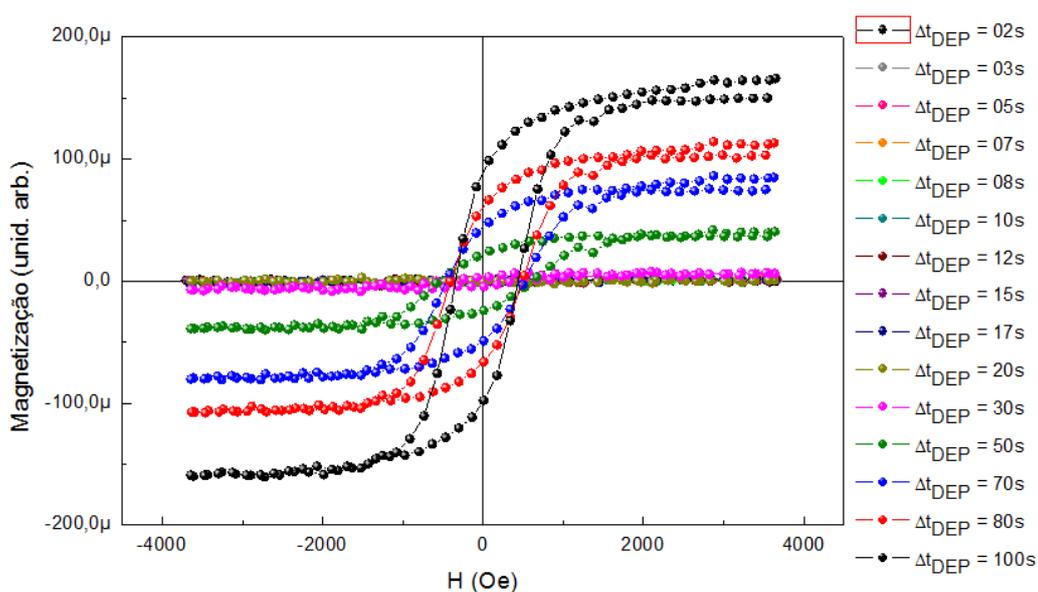


Figura 6.5. Curvas $M \times H$, num mesmo sistema de eixos cartesianos, obtidas de maneira *in-situ*, após cada um dos eletrodepósitos de cobalto realizados sobre o grafeno CVD.

6.2) ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CO/GRAFENO CVD *IN-SITU* E EM TEMPO REAL

Uma outra funcionalidade disponível no AGFM *in-situ* permite a realização de medidas em tempo real do sinal elétrico proporcional à magnetização das amostras que estão sendo produzidas (esta medida será chamada, a partir de agora, simplesmente por magnetização da amostra). Para isso, basta inserir-se o potencial de deposição, o tempo de depósito e a intensidade do campo magnético que deve ser aplicado durante o eletrodepósito (normalmente de valores entre 500 e 1000 Oe). Simultaneamente à medida da magnetização em tempo real ($M \times t_{\text{DEP}}$), pode-se obter a chamada curva cronoamperométrica, que nada mais é do que curva da densidade de corrente envolvida no processo de eletrodeposição em função do tempo. Neste trabalho, o foco principal era o estudo da evolução da magnetização em função do tempo de depósito para amostras de cobalto/grafeno CVD/SiO₂/Si. Porém, com o desenvolvimento das atividades, houve a necessidade de se fazer esta mesma medida para outros substratos, a citar grafeno CVD/cobre, ouro/silício(100) e cobre eletrolítico policristalino a fim de se verificar os efeitos, no processo de eletrodeposição de cobalto, da presença ou da ausência de oxigênio aderido aos substratos. Os resultados obtidos e as discussões estão detalhados nos tópicos 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3 e 6.2.4, a seguir.

6.2.1) Curvas $M \times t_{\text{DEP}}$ e cronoamperometria – Grafeno CVD/SiO₂/Si

Após a realização das medidas, cujos resultados estão ilustrados no conjunto de figuras 6.1 a 6.5, um novo substrato de grafeno CVD/SiO₂/Si, após o procedimento de limpeza padrão, foi colocado na haste e um novo contato elétrico foi feito. Uma máscara com verniz também foi feita, deixando-se exposta à solução eletrolítica uma área de grafeno aproximadamente igual 9mm². Esta área foi a mesma utilizada em todas as medições subsequentes, inclusive para os outros substratos utilizados, bem como a direção (paralela) e a intensidade do campo magnético aplicado, que foi de 700 Oe [15]. Na figura 6.6 tem-se a ilustração das curvas de magnetização normalizada e de cronoamperometria em função do tempo de depósito, neste caso 120s, quando o potencial de deposição aplicado foi de -1,06V. Um fato que chama a atenção na curva $M \times t_{\text{DEP}}$ é a formação de um platô na medida da magnetização, entre 3 e 28s, semelhante ao identificado e ilustrado na figura 6.3 (a). A presença deste platô poderia indicar, numa primeira análise, que a quantidade de material magnético que está sendo depositada, entre 3 e 28s, não está nem aumentando e nem

diminuindo. Porém, ao observar a curva cronoamperométrica, notam-se variações na densidade de corrente, indicando que eletrodepósitos estão, de fato, ocorrendo e aumentando.

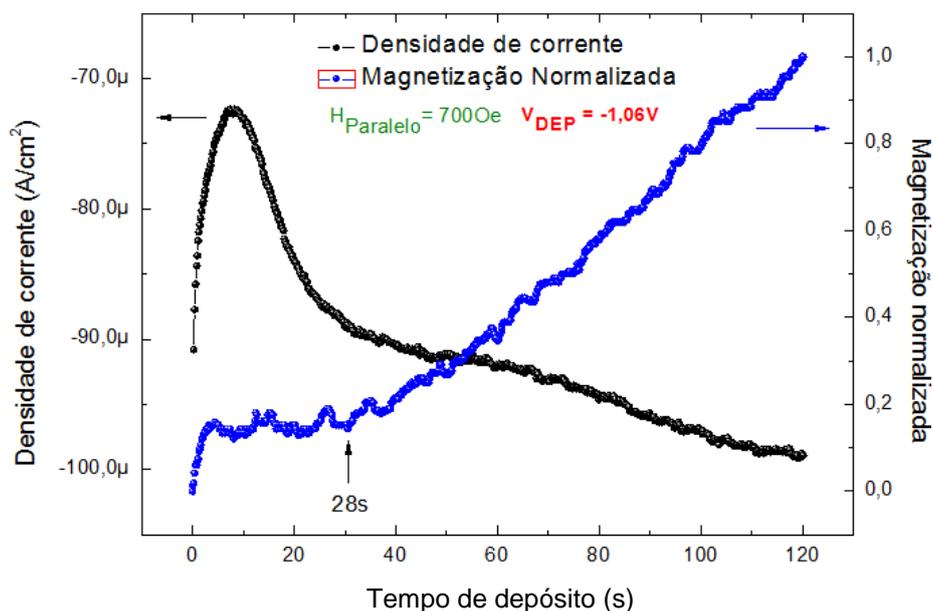


Figura 6.6. Curvas $M_{\text{xt}_{\text{DEP}}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira *in-situ*, durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD ($V_{\text{DEP}} = -1,06\text{V}$).

Na figura 6.6, tem-se que a partir do 28º segundo de depósito de cobalto, a magnetização volta a aumentar continuamente, até o encerramento do procedimento. Com o intuito de verificar se o platô na medida da magnetização em função do tempo de depósito era um fato associado ao potencial de deposição escolhido, outras duas medidas semelhantes foram realizadas em outros dois substratos de grafeno CVD/SiO₂/Si, em potenciais de deposição diferentes, mas utilizando-se a mesma solução. Os potenciais escolhidos foram -1,10V e -1,15V, a área exposta à solução eletrolítica também foi da ordem de 9 mm², como no caso anterior, bem como a intensidade e a direção do campo aplicado: 700 Oe, paralelo à superfície do Grafeno CVD. Os resultados obtidos para os eletrodepósitos potenciostáticos em $V_{\text{DEP}} = -1,10\text{V}$ e $V_{\text{DEP}} = -1,15\text{V}$ estão ilustrados nas figuras 6.7 e 6.8, respectivamente. Nota-se, claramente, a formação dos platôs na medida das magnetizações, semelhante aos verificados nas figuras 6.3 (a) e 6.6, porém, com durações menores, uma vez que os eletrodepósitos potenciostáticos em -1,10V e -1,15V ocorrem com velocidades maiores do que a do eletrodepósito em -1,06V. Logo, a formação do platô na medida da magnetização, em função do tempo de depósito, não é devida ao potencial escolhido. Na figura 6.9, tem-se uma comparação das três curvas $M_{\text{xt}_{\text{DEP}}}$ obtidas, utilizando-se como substrato o grafeno

CVD/SiO₂/Si. As medidas de magnetização estão normalizadas, uma vez que foram realizadas em três pedaços distintos do grafeno.

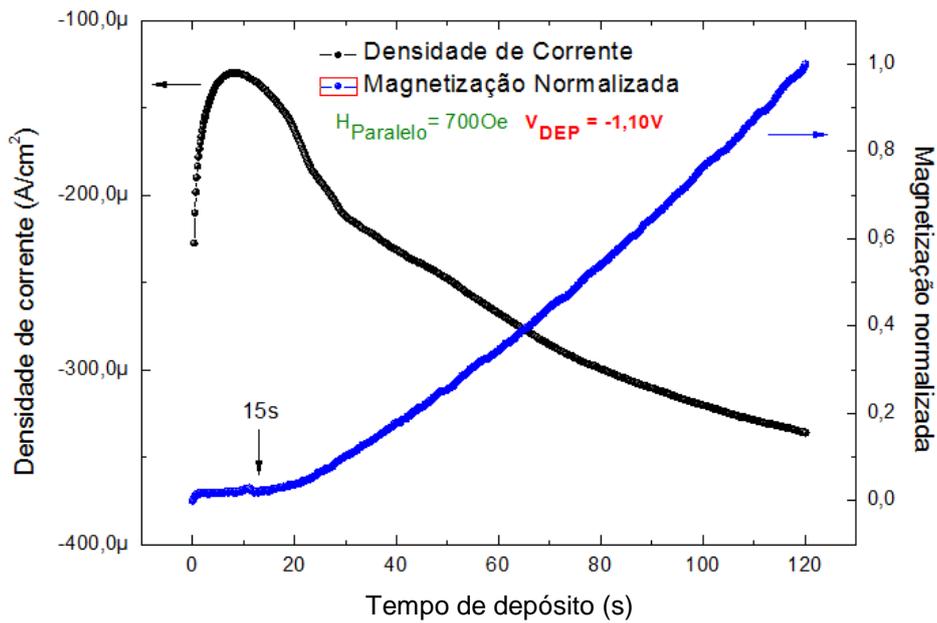


Figura 6.7. Curvas $M_{xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira *in-situ*, durante um eletrodeposição potencioestática de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD ($V_{DEP} = -1,10V$).

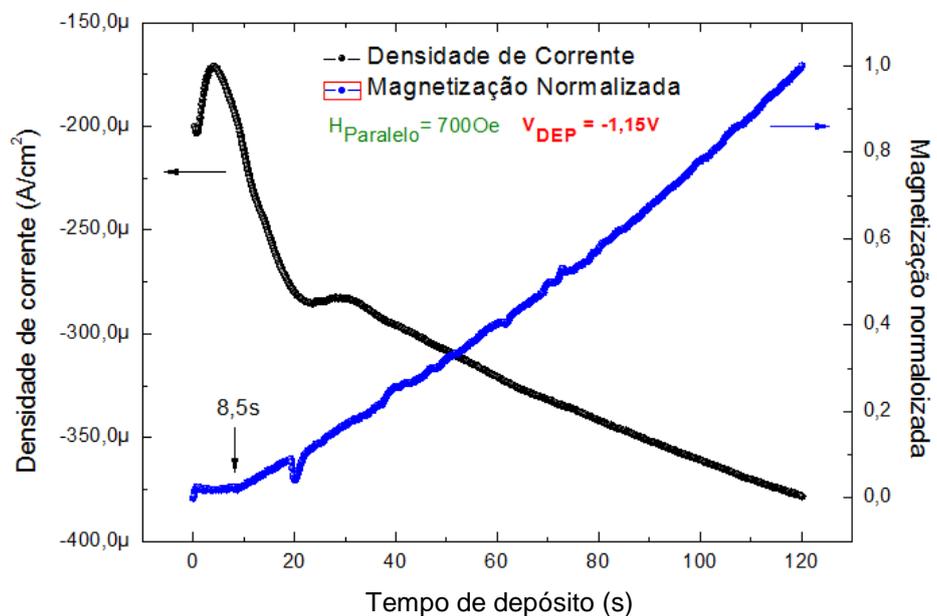


Figura 6.8. Curvas $M_{xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira *in-situ*, durante um eletrodeposição potencioestática de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD ($V_{DEP} = -1,15V$).

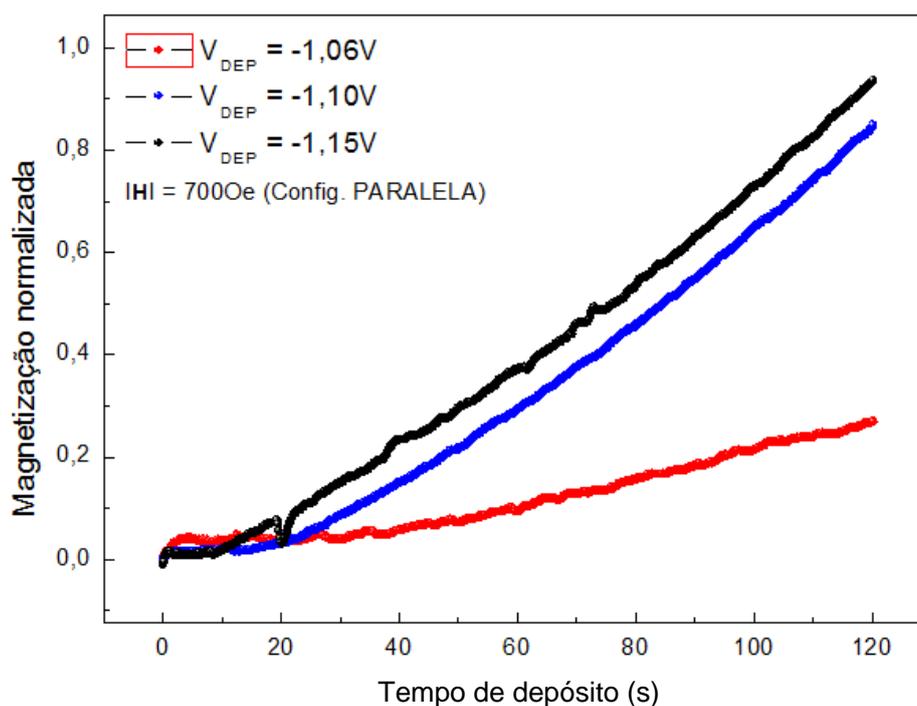


Figura 6.9. Curvas $M_{xt_{DEP}}$, obtidas de maneira *in-situ*, durante eletrodepósitos potencioestáticos de cobalto durante 120s, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD em três potenciais de deposição diferentes: -1,06, -1,10 e -1,15V.

Gündel e colaboradores [87] publicaram no ano de 2001 um estudo sobre eletrodeposição de cobalto, níquel e ferro sobre substratos de ouro(111), realizadas num AGFM *in-situ* do Laboratório de Magnetismo da UFRGS. Especificamente para o caso dos eletrodepósitos potencioestáticos de cobalto, a solução eletrolítica possuía pH e estequiometria semelhantes à utilizada neste trabalho, mas com uma concentração de $CoSO_4$ de 1mM. O potencial de deposição escolhido foi -1,3V (eletrodo de referência Hg – Hg_2SO_4) e o tempo total de depósito, com campo de 600 Oe aplicado, num primeiro momento paralelamente ao substrato e, num segundo momento perpendicularmente, foi de 120s. Os resultados indicaram que, nos primeiros 20s de depósito, o cobalto apresentava uma anisotropia magnética perpendicular ao substrato, enquanto que para os depósitos ocorridos em tempos superiores ao especificado anteriormente, a anisotropia magnética passava a ser paralela à superfície do ouro.

A possibilidade de os platôs verificados nas curvas $M \times t_{DEP}$ apresentadas nas figuras anteriores serem oriundos de uma anisotropia magnética perpendicular do cobalto, uma vez que as medidas foram feitas em configuração de campo paralela à superfície do grafeno CVD, deve ser levada em consideração. Para que a hipótese seja confirmada ou refutada, um novo substrato de grafeno CVD/ SiO_2/Si , limpo e sem contaminações magnéticas, foi colocado

numa haste confeccionada especificamente para a realização de eletrodépósitos e monitoramento de medidas magnéticas *in-situ* com campo aplicado perpendicularmente ao substrato. O campo aplicado foi de 700Oe, o tempo de depósito foi de 120s e o potencial escolhido foi o de -1,06V. O resultado obtido encontra-se ilustrado na figura 6.10, em conjunto com a curva $M_{xt_{DEP}}$ relativa ao eletrodépósito potenciostático, também no potencial de -1,06V, mas com a medida magnética realizada paralelamente ao substrato. Na figura 6.11 tem-se a ilustração da curva $M_{xt_{DEP}}$ adquirida perpendicularmente ao substrato, bem como a curva cronoamperométrica associada ao referido eletrodépósito.

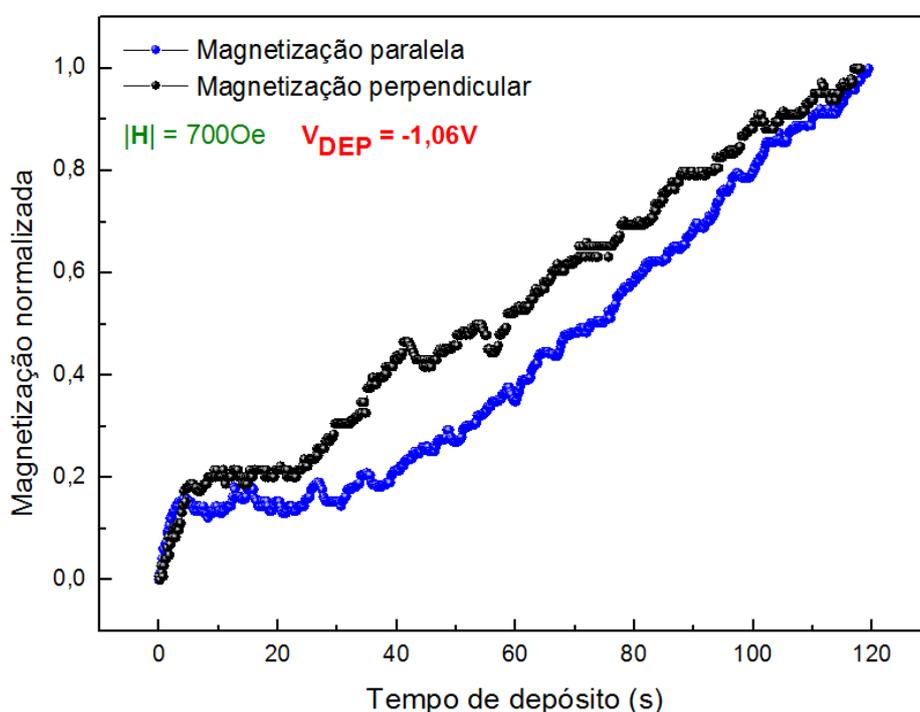


Figura 6.10. Curvas $M_{xt_{DEP}}$, obtidas de maneira *in-situ*, durante eletrodépósitos potenciostáticos de cobalto durante 120s, com campo aplicado (700Oe) paralelamente e perpendicularmente ao substrato, realizados sobre o grafeno CVD no potencial de -1,06V.

Pode-se perceber que na medida $M_{xt_{DEP}}$ realizada perpendicularmente ao substrato, também ocorre a formação do platô, praticamente no mesmo intervalo de tempo do platô da curva $M_{xt_{DEP}}$ adquirida paralelamente ao substrato. Isto significa que não há qualquer tipo de anisotropia magnética perpendicular gerada pelo cobalto quando de sua interação com o grafeno CVD. Portanto, a origem do platô nas curvas $M_{xt_{DEP}}$ não é devida à anisotropias magnéticas perpendiculares.

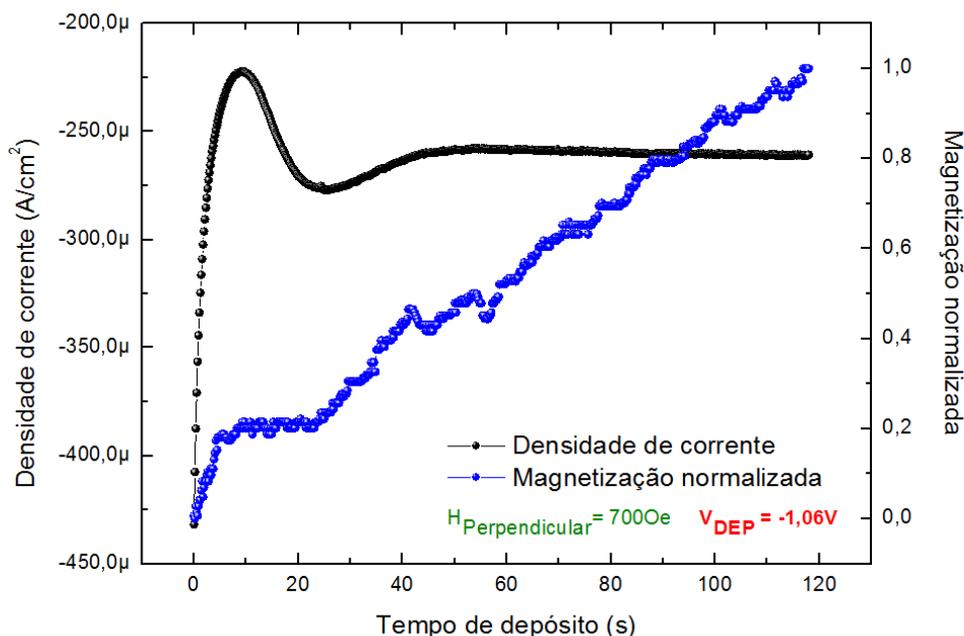


Figura 6.11. Curvas $M_{xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira *in-situ*, durante um eletrodeposição potencioestática de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD ($V_{DEP} = -1,06V$).

No trabalho de Gündel e colaboradores [87], as curvas $M \times t_{DEP}$ obtidas paralelamente e perpendicularmente ao substrato, quando da ocorrência de eletrodepósitos de cobalto sobre ouro(111), não apresentavam a formação dos platôs encontrados nos eletrodepósitos de cobalto sobre grafeno CVD/SiO₂/Si. Os indícios, portanto, nos levam a concluir, ainda que de maneira parcial, o platô pode ser, na verdade, uma “assinatura” do grafeno. No item 6.2.2, um breve estudo sobre eletrodeposição de cobalto sobre o grafeno CVD/cobre será discutido com o intuito de verificar-se se, ao utilizarmos um substrato de grafeno CVD fortemente aderido a um metal, o platô na curva $M_{xt_{DEP}}$ magnetização persiste em aparecer nas medições.

6.2.2) Curvas $M_{xt_{DEP}}$ e cronoamperometria – Grafeno CVD/cobre

DETALHAMENTO DA PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO GRAFENO CVD/COBRE

Para a aquisição das curvas $M_{xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, foi necessária a realização do procedimento de limpeza padrão descrito no capítulo 5 para substratos de grafeno. Porém, antes da realização do referido procedimento, o substrato de grafeno CVD/cobre foi cortado com tesoura cerâmica para que se evitassem as possíveis contaminações magnéticas oriundas do próprio instrumento de corte. Após a realização do procedimento de limpeza, o substrato foi colocado na haste para medidas de magnetização paralela ao substrato, e, em seguida, foram feitos o contato elétrico e a máscara com verniz, limitando a área de grafeno exposta à solução a uma região de 9mm², aproximadamente.

Após o procedimento de limpeza do substrato, fez-se a aquisição de uma curva de voltametria cíclica, usando-se para tal, a mesma solução utilizada nos eletrodepósitos realizados previamente. Houve a necessidade de obter-se a referida curva para que se pudesse verificar os possíveis potenciais de depósito de cobalto sobre o grafeno CVD/cobre. Previamente, já se havia estabelecido que um dos potenciais de deposição seria o de $-1,06\text{V}$, uma vez que este foi o potencial mais baixo escolhido para se depositar cobalto sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si, com o intuito de se manter um parâmetro de comparação. O outro potencial escolhido, a partir da curva de voltametria ilustrada na figura 6.12, foi o de $-0,95\text{V}$, por ser um valor de potencial em que os eletrodepósitos ocorrem de maneira mais lenta, tal qual ocorre com o potencial de deposição de $-1,06\text{V}$ para os eletrodepósitos de cobalto sobre grafeno CVD/SiO₂/Si.

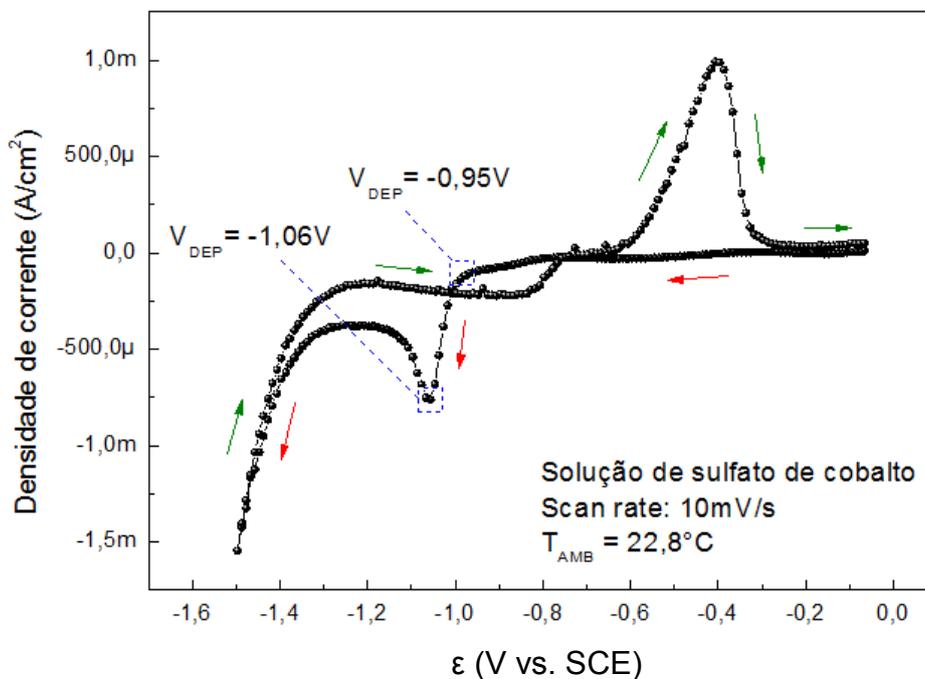


Figura 6.12. Voltametria cíclica obtida para o grafeno CVD/cobre quando imerso em solução de sulfato de cobalto com $\text{pH} \approx 3,5$, em varredura de 0 a $-1,5\text{V}$, a uma taxa de 10mV/s .

Nas figuras 6.13 e 6.14 tem-se a ilustração das curvas de $M_{xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, adquiridas nos potenciais de $-0,95\text{V}$ e $-1,06\text{V}$, respectivamente. Os resultados indicaram, novamente, a formação do platô na medida da magnetização das amostras durante os primeiros segundos de eletrodepósito. Porém, no caso específico do substrato de grafeno CVD/cobre, pôde-se notar um platô bem mais duradouro no eletrodepósito ocorrido em $-0,95\text{V}$ do que no ocorrido em $-1,06\text{V}$, fato este que pode estar

associado à velocidade com que a eletrodeposição de cobalto está ocorrendo. No potencial de -1,06V, o depósito de cobalto está ocorrendo mais rapidamente quando comparado com o depósito ocorrido em -0,95V, fazendo com que o platô fique praticamente imperceptível quando comparado com o platô obtido no depósito realizado em -0,95V.

Pode-se visualizar de maneira bastante clara na figura 6.13, a partir da curva de cronoamperometria, que no período em que está ocorrendo o platô na medida de magnetização, eletrodepósitos de cobalto estão ocorrendo sobre o grafeno CVD, uma vez que os valores da densidade de corrente são diferentes de zero e estão variando abruptamente entre, aproximadamente, 0 e 8s, e de maneira mais suave entre 9 e 50s.

Na figura 6.15 é apresentada a comparação entre as curvas $M_{Xt_{DEP}}$ obtidas em configuração de campo paralela à superfície dos substratos, nos potenciais -1,06V para o grafeno CVD/SiO₂/Si e para o grafeno CVD/cobre, e -0,95V para grafeno CVD/cobre. Os resultados indicam, novamente, que a formação do platô na medida da magnetização em função do tempo de depósito pode estar, de fato, relacionada com a presença do grafeno nos substratos, seja a superfície de apoio da estrutura carbônica constituída de um material isolante, caso do SiO₂, ou de um material condutor, caso do cobre.

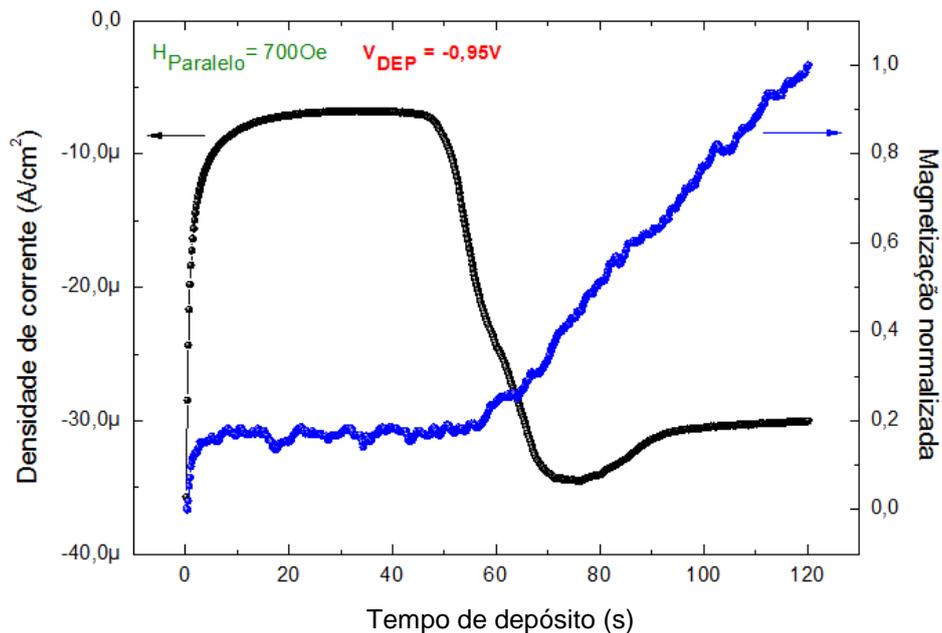


Figura 6.13. Curvas $M_{Xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira *in-situ*, durante um eletrodepósito potenciostático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD/cobre ($V_{\text{DEP}} = -0,95\text{V}$).

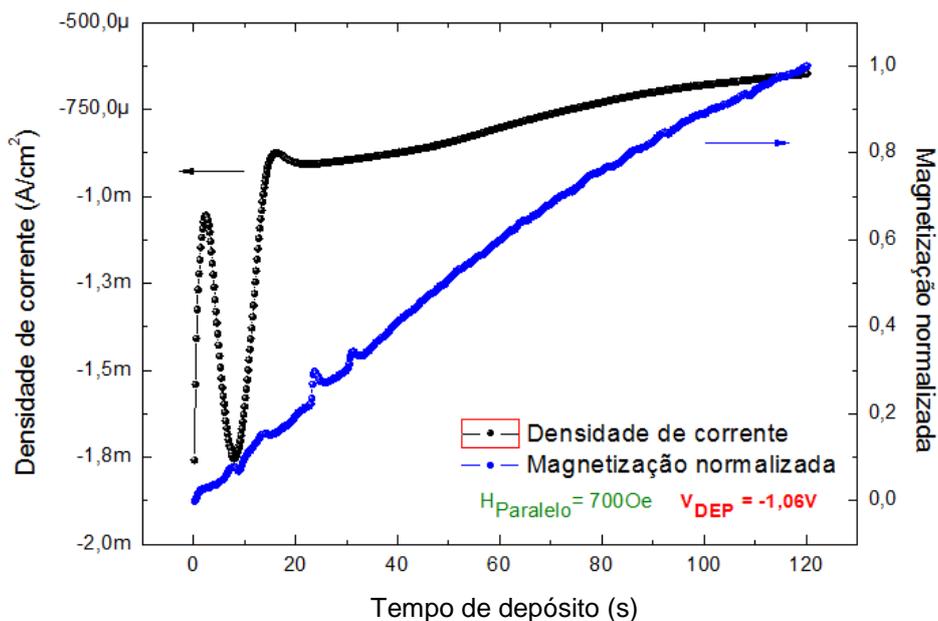


Figura 6.14. Curvas $M_{Xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira *in-situ*, durante um eletrodeposição potencioestática de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre o grafeno CVD/cobre ($V_{DEP} = -1,06V$).

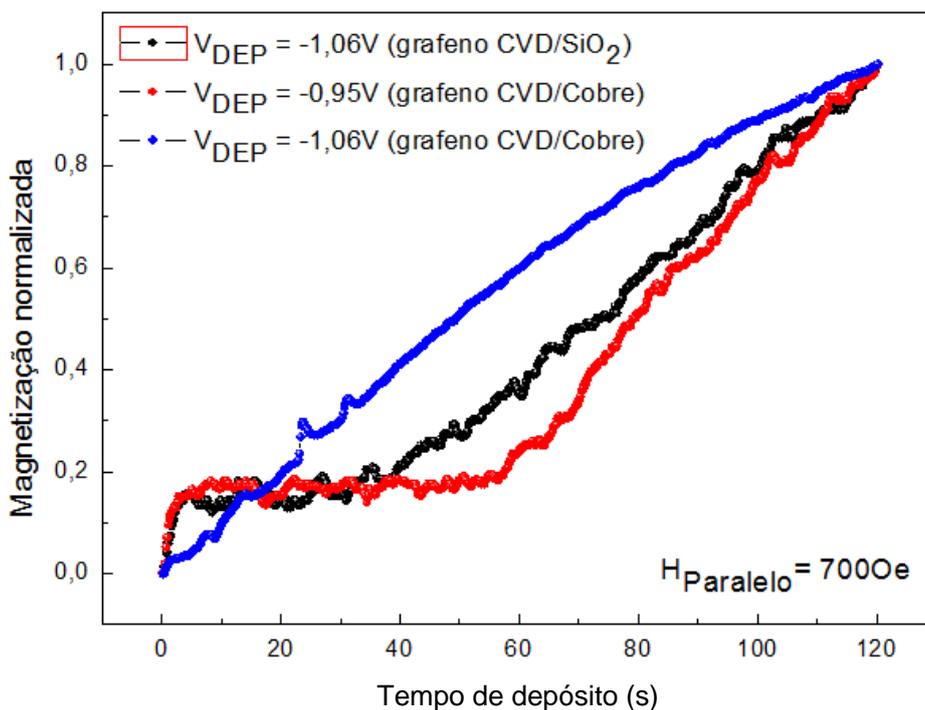


Figura 6.15. Curvas $M_{Xt_{DEP}}$, obtidas de maneira *in-situ*, durante eletrodeposições potencioestáticas de cobalto durante 120s, com campo aplicado (700Oe) paralelamente ao substrato, realizados sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si no potencial -1,06V, e sobre o grafeno CVD/cobre, nos potenciais -1,06V e -0,95V.

Com o intuito de verificar se a presença do platô na medida de magnetização é, de fato, proporcionada pela presença do grafeno CVD nos substratos utilizados nos processos de eletrodeposição, dois conjuntos de medidas semelhantes ao descrito neste item foram feitos, mas utilizando-se substratos não constituídos por grafeno: ouro/silício(100), a ser discutido no item 6.2.3, e cobre eletrolítico policristalino, a ser discutido no item 6.2.4.

6.2.3) Curvas $M_{xt_{DEP}}$ e cronoamperometria – Ouro/silício(100)

Para a realização desta etapa do trabalho, houve a necessidade de produzir-se um substrato de ouro por desbaste iônico (*magnetron sputtering*), sobre uma “bolacha” de silício (100), para que pudesse ser utilizado na análise magnética *in-situ* de eletrodépósitos de cobalto. O substrato de ouro/silício(100) foi produzido com uma espessura de aproximadamente 100nm, no equipamento AJA Orion-8 UHV, no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) do Instituto de Física da UFRGS. Após a sua produção, o substrato foi acondicionado em um dessecador até o momento de seu uso.

A vantagem de se utilizar o substrato de ouro reside no fato deste metal não sofrer oxidação quando exposto ao meio ambiente, não permitindo assim, que átomos ou moléculas de oxigênio sejam aderidos à sua superfície. Porém, mesmo livre de oxidações, impurezas oriundas da atmosfera ambiente ou aquelas que podem surgir durante o processo de corte/clivagem, podem acabar por sujar a superfície do substrato de ouro.

DETALHAMENTO DA PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO OURO/SILÍCIO(100)

Faz-se necessária a realização de um simples procedimento de limpeza superficial, primeiramente, com um banho de acetona na temperatura ambiente e, em seguida, com um banho de álcool isopropílico. Por fim, um jato de N_2 deve ser passado sobre a superfície do ouro para que eventuais resíduos de álcool isopropílico sejam totalmente removidos. Após os procedimentos de corte e de limpeza, o ouro/silício(100) é colocado sobre a haste do AGFM para realização de medidas magnéticas *in-situ* com configuração de campo paralela à superfície do substrato, e em seguida, são feitos o contato elétrico para eletrodeposição e a delimitação da área exposta à solução eletrolítica com o verniz livre de qualquer contaminação ferromagnética.

Anteriormente à realização da voltametria cíclica para que se pudesse verificar os possíveis potenciais de deposição do cobalto sobre o ouro, mantendo-se sempre a mesma estequiometria e o mesmo pH das soluções utilizadas em todas as eletrodeposições descritas neste capítulo, fez-se a aquisição de uma curva $M \times H$ com o intuito de se verificar a existência ou não de algum contaminante magnético presente no substrato. O resultado, conforme o esperado indicou um substrato com características diamagnéticas [121] e, portanto, livre de contaminações que, eventualmente, poderiam provocar modificações nas medidas magnéticas e que poderiam provocar alterações nos mecanismos de eletrodeposição.

Na figura 6.16 tem-se a ilustração da curva de voltametria cíclica obtida utilizando-se a solução à base de CoSO_4 com $\text{pH} \approx 3,5$, e o substrato de ouro/silício(100). Da curva, pode-se escolher dois potenciais de deposição de cobalto diferentes: um deles, novamente, $-1,06\text{V}$, que é o valor de potencial utilizado nos depósitos mais lentos de cobalto sobre o grafeno CVD/ SiO_2/Si , mas que aqui representa um potencial em que a velocidade de movimentação dos íons da solução é alta, e o outro, $-0,85\text{V}$ que, neste caso específico para o ouro, proporcionará uma movimentação mais lenta dos íons na solução que rumam no sentido do substrato e um menor desprendimento de hidrogênio.

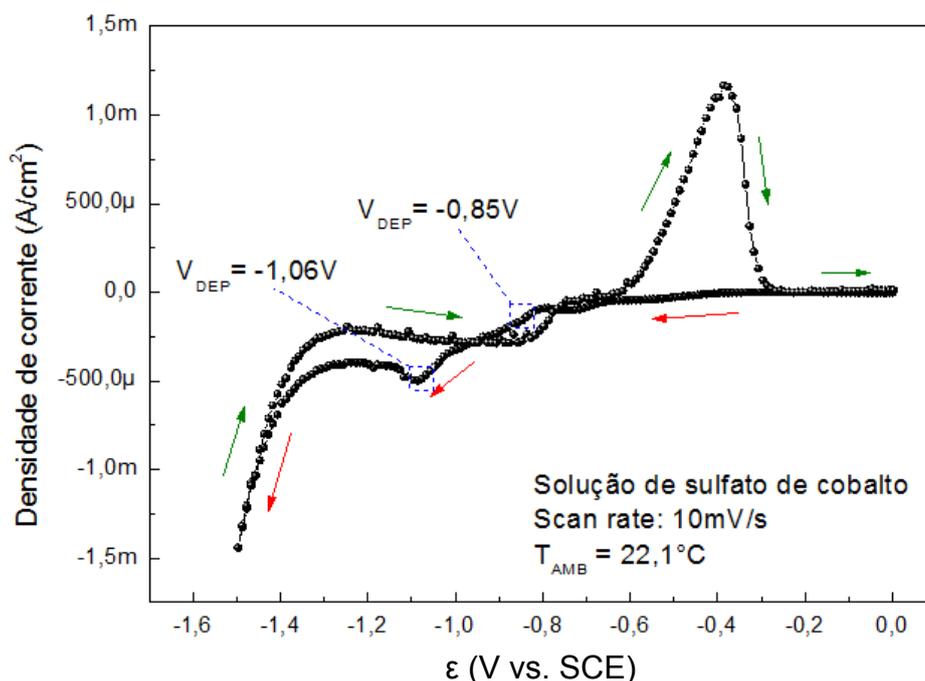


Figura 6.16. Voltametria cíclica obtida para o ouro/silício(100) quando imerso em solução de sulfato de cobalto com $\text{pH} \approx 3,5$, em varredura de 0 a $-1,5\text{V}$, a uma taxa de 10mV/s .

Nas figuras 6.17 e 6.18 têm-se as ilustrações das curvas de Mxt_{DEP} e de cronoamperometria, adquiridas nos potenciais de $-0,85\text{V}$ e $-1,06\text{V}$, respectivamente. Os resultados mostram que, mesmo sendo utilizado o potencial de deposição de cobalto, em módulo, mais baixo possível, não ocorreu a formação do platô na medida da magnetização das amostras durante os primeiros segundos de eletrodeposição. Este fato também pode ser verificado na eletrodeposição potencioestática do cobalto, quando da aplicação do potencial de $-1,06\text{V}$.

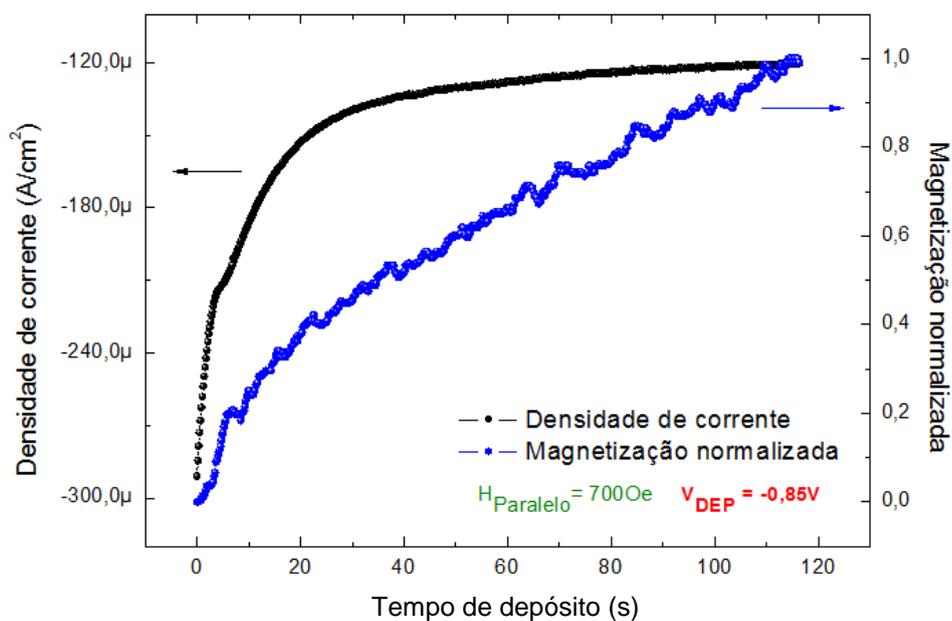


Figura 6.17. Curvas $M_{\text{Xt}_{\text{DEP}}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira *in-situ*, durante um eletrodeposição potencioestático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre ouro/silício(100) ($V_{\text{DEP}} = -0,85\text{V}$).

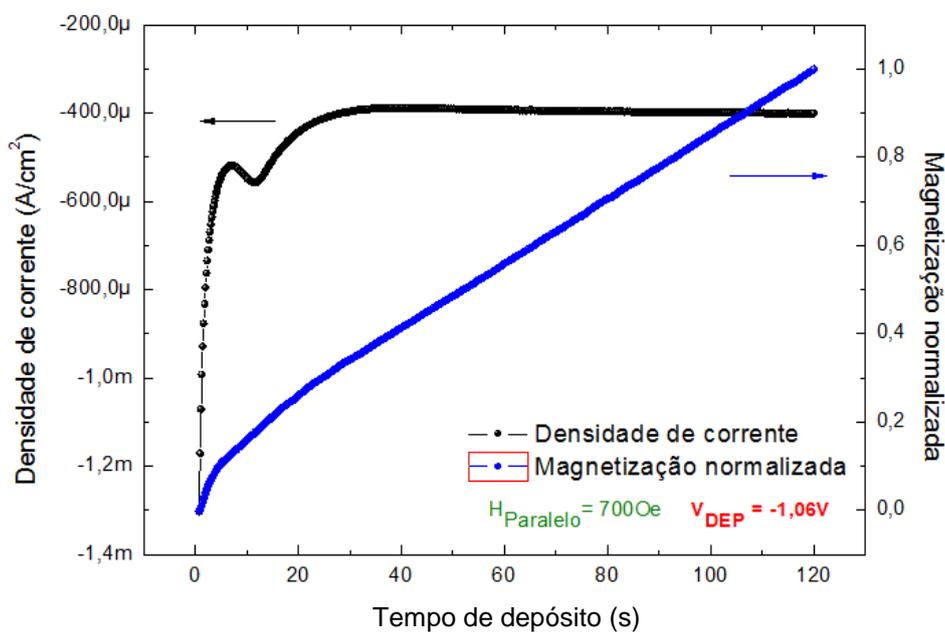


Figura 6.18. Curvas $M_{\text{Xt}_{\text{DEP}}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira *in-situ*, durante um eletrodeposição potencioestático de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre ouro/silício(100) ($V_{\text{DEP}} = -1,06\text{V}$).

Portanto, mesmo realizando-se eletrodepósitos em potenciais que provocam diferentes velocidades de movimentação dos íons na célula eletrolítica, o platô não é visualizado. Logo, tem-se mais um forte indício de que a causa de origem dos platôs nas medidas de magnetização em função do tempo de depósito de cobalto estão fortemente relacionadas à presença do grafeno no substrato. Aqui, ao utilizar-se o ouro como substrato, eliminaram-se eventuais contribuições do oxigênio aderido ao substrato, fato este que no caso do grafeno CVD, não pode ser desprezado uma vez que átomos de oxigênio se encontram presos na estrutura carbônica como um todo, bem como nas bordas das regiões defeituosas [122]. Na figura 6.19 é apresentada a comparação entre as curvas $M_{xt_{DEP}}$ obtidas em configuração de campo paralela à superfície dos substratos, nos potenciais $-1,06V$ para o grafeno CVD/ SiO_2/Si e para o ouro/silício(100), e $-0,85V$ para o ouro/silício(100), em que pode-se verificar a não formação dos platôs nas medidas de magnetização em função do tempo de depósito quando o substrato utilizado for o de ouro.

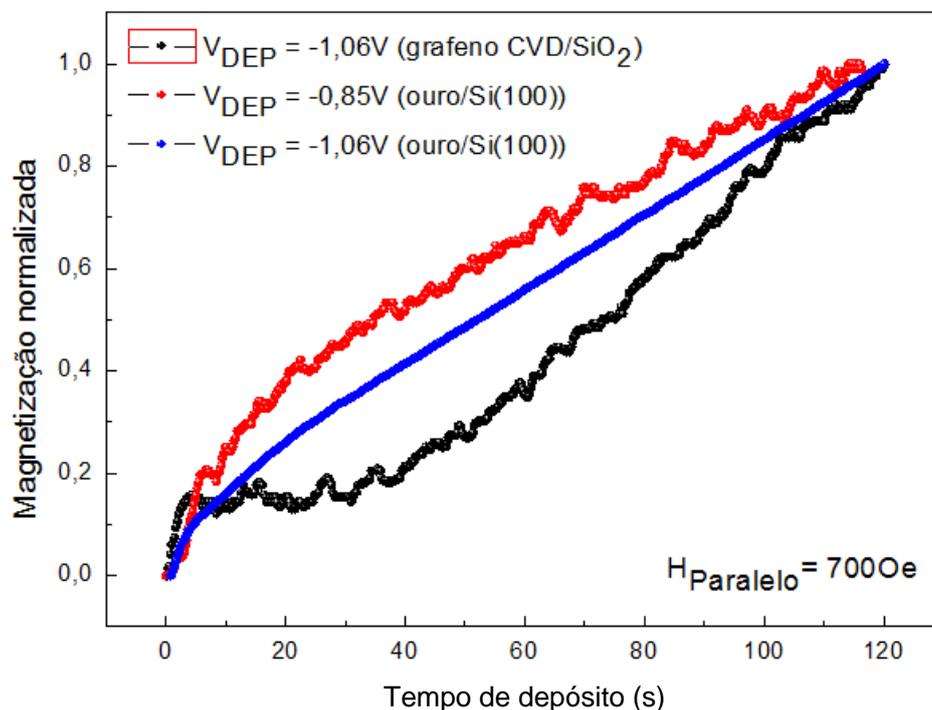


Figura 6.19. Curvas $M_{xt_{DEP}}$, obtidas de maneira *in-situ*, durante eletrodepósitos potenciostáticos de cobalto durante 120s, com campo aplicado (700Oe) paralelamente ao substrato, realizados sobre o grafeno CVD/ SiO_2/Si no potencial $-1,06V$, e sobre o ouro/silício(100), nos potenciais $-1,06V$ e $-0,85V$.

6.2.4) Curvas $M \times t_{\text{DEP}}$ e cronoamperometria – Cobre eletrolítico policristalino

Análises semelhantes às anteriormente detalhadas para o grafeno CVD/SiO₂/Si, para o grafeno CVD/cobre e para o ouro/silício(100), foram novamente realizadas utilizando-se o cobre eletrolítico policristalino como substrato para a eletrodeposição de cobalto. O cobre policristalino utilizado nesta etapa do trabalho era o próprio cobre no qual o grafeno CVD foi crescido. Mais especificamente, no item 6.2.2 relatou-se o estudo realizado *in-situ* da magnetização de amostras de cobalto eletrodepositadas sobre grafeno CVD/cobre em função do tempo de depósito, sendo o referido grafeno CVD produzido pela empresa *Graphenea*[®] e os eletrodepósitos que serão detalhados a seguir, foram realizados utilizando-se o lado do substrato de cobre que não possuía a cobertura de grafeno CVD.

DETALHAMENTO DA PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO COBRE POLICRISTALINO

Antes de ser efetivamente utilizado como substrato para eletrodeposição, o cobre precisou já ser cortado nas dimensões corretas para ser colocado na haste do AGFM e, também, precisou passar por um tratamento de limpeza para que se pudesse remover oxidações e outros eventuais tipos de impurezas presentes em sua superfície. Primeiramente, lixou-se a superfície do cobre com uma lixa do tipo 1000 durante 10 minutos, num equipamento rotativo a baixa velocidade angular. Em seguida, lavou-se o substrato com um fluxo constante de álcool isopropílico por 3 vezes seguidas, sendo que entre cada banho de álcool, o cobre era seco com jatos de N₂. Após os banhos, o cobre foi colocado no interior de uma placa de Petry e, então, coberto com algumas gotas de ácido acético, sendo que esta imersão deve durar de 5 a 10 minutos. Após a remoção do ácido, outros 3 banhos seguidos de álcool isopropílico, intercalados por jatos de N₂, devem ser feitos para somente depois ser colocado na haste do AGFM.

Por ser um substrato comercial, uma análise de difração de raios X (DR-X) precisou ser realizada no cobre para que fosse possível adquirir-se algumas informações estruturais específicas e importantes a respeito do substrato metálico. Foi em geometria de Bragg - Brentano, feita utilizando – se um equipamento modelo Siemens D-500, no Instituto de Física da UFRGS. Na figura 6.20 é apresentado o difratograma do substrato de cobre utilizado e na tabela 6.1 são apresentados os padrões de difração do cobre, sendo feita, inclusive, uma comparação entre os valores experimentais e os teóricos, obtidos do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) [123].

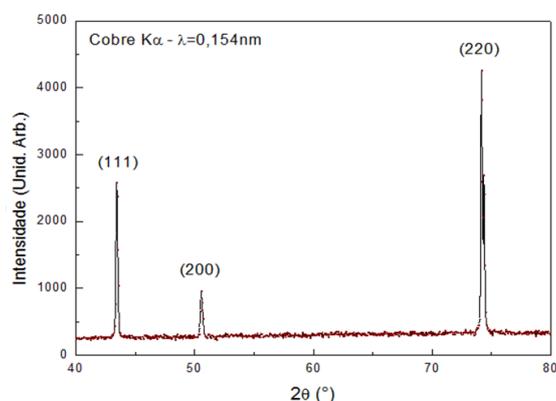


Figura 6.20. Difratograma realizado em geometria de Bragg-Brentano no substrato de cobre após o procedimento de limpeza.

Tabela 6.1. Padrões de difração de raios X do cobre [123].

ICDD	Experimental	(hkl)
43,47°	43,47°	(111)
50,37°	50,53°	(200)
73,99°	74,17°	(220)

Cabe aqui ressaltar que o imediatamente após os procedimentos de corte e de limpeza, o cobre é colocado sobre a haste do AGFM para realização de medidas magnéticas *in-situ* com configuração de campo paralela à superfície do substrato, e em seguida, são feitos o contato elétrico para eletrodeposição e a delimitação da área exposta à solução eletrolítica com o verniz livre de qualquer contaminação ferromagnética.

Novamente, antes da realização da voltametria cíclica para que se pudesse verificar os possíveis potenciais de deposição do cobalto sobre o cobre, mantendo-se sempre a mesma estequiometria e o mesmo pH das soluções utilizadas em todas as eletrodeposições descritas anteriormente neste capítulo, fez-se a aquisição de uma curva MxH com o intuito de se verificar a presença de eventuais contaminantes ferromagnéticos presentes no substrato. O resultado mostrou que o substrato de cobre possuía características diamagnéticas [121] e que estava livre de contaminações que, eventualmente, poderiam provocar modificações nas medidas magnéticas nos mecanismos de eletrodeposição.

Na figura 6.21 tem-se a ilustração da curva de voltametria cíclica obtida utilizando-se a solução à base de CoSO_4 com $\text{pH} \approx 3,5$, e o substrato de cobre policristalino. Da curva, pode-se escolher dois potenciais de deposição de cobalto diferentes: um deles, $-1,00\text{V}$, valor este que é o mais próximo do valor do potencial utilizado nos depósitos mais lentos de cobalto sobre o grafeno CVD/ SiO_2/Si , mas que aqui representa um potencial já no limite da formação excessiva de hidrogênio, sendo também, um potencial que provoca uma velocidade de movimentação dos íons da solução relativamente mais alta quando comparada com a velocidade de movimentação dos íons no outro potencial escolhido, o de $-0,8\text{V}$.

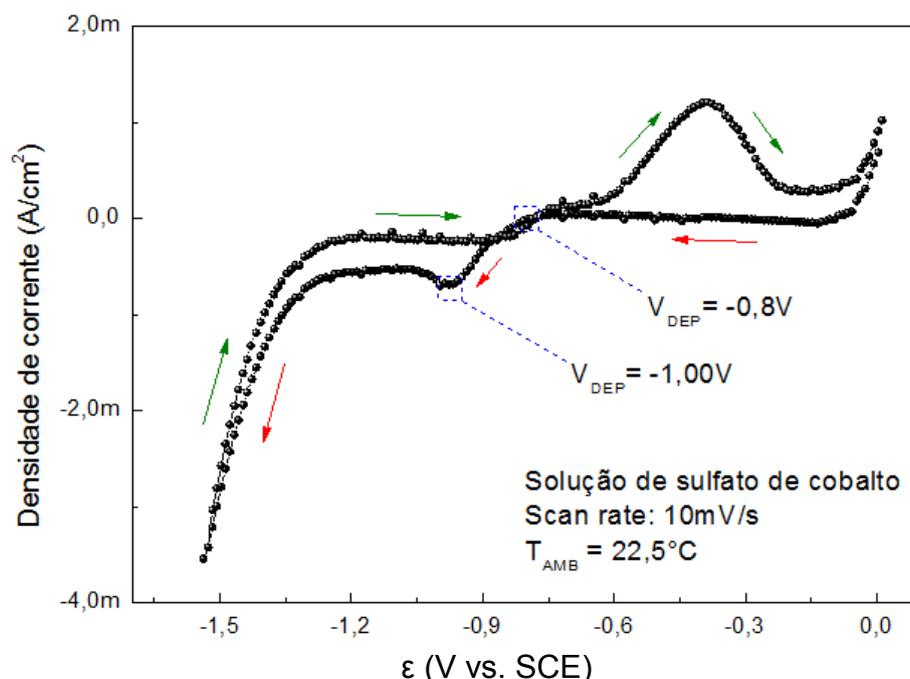


Figura 6.21. Voltametria cíclica obtida para o cobre policristalino quando imerso em solução de sulfato de cobalto com $\text{pH} \approx 3,5$, em varredura de 0 a $-1,5\text{V}$, a uma taxa de 10mV/s .

Nas figuras 6.22 e 6.23 têm-se as ilustrações das curvas de $M_{xt_{DEP}}$ e de cronoamperometria, adquiridas nos potenciais de -0,8V e -1,0V, respectivamente. Os resultados mostram que, para ambos os potenciais de deposição escolhidos, não ocorreu a formação de platôs nas medidas de magnetização em função do tempo de depósito, indicando de maneira definitiva que a origem desta “anomalia”, observada nas curvas $M_{xt_{DEP}}$ relativas aos eletrodepósitos de cobalto sobre grafeno CVD/SiO₂/Si e sobre grafeno CVD/cobre, advém da presença do grafeno nos substratos utilizados na produção das amostras.

Um fato determinante que ilustra a influência do grafeno nas eletrodeposições de cobalto é o fato de estar-se utilizando um mesmo substrato de cobre, porém, com um dos lados recoberto pelo grafeno crescido por CVD e o outro livre desta estrutura. Utilizando-se a mesma solução eletrolítica em ambos os casos, a mesma área exposta ao eletrólito, as mesmas configurações geométricas de equipamento e as mesmas intensidades e configurações de campo aplicado, pode-se perceber algumas diferenças nas curvas de voltametria cíclica, a citar as mudanças nos valores de início e fim da curva de polarização catódica, e também pode-se verificar a presença do platô na curva $M \times t_{DEP}$ nos eletrodepósitos de cobalto sobre grafeno CVD/cobre, enquanto que nos eletrodepósitos de cobalto realizados diretamente sobre o cobre policristalino, com superfície livre de contaminações à base de oxigênio, não se verificou tal fenômeno. Na figura 6.24 é apresentada uma comparação entre as curvas $M_{xt_{DEP}}$ obtidas em configuração de campo paralela à superfície dos substratos, nos potenciais -1,06V para o grafeno CVD/SiO₂/Si, e -0,8V e -1,0V para o cobre policristalino.

Conforme comentado anteriormente, uma possível explicação para o surgimento do platô nas curvas de magnetização em função do tempo de depósito seria a presença do oxigênio ligado à estrutura do grafeno, aderido em maior quantidade nas regiões com defeitos estruturais e com discontinuidades, que pode estar se ligando ao cobalto eletrodepositado, formando um óxido de cobalto. Para que se pudesse verificar essa hipótese, uma análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada em duas amostras de cobalto/grafeno CVD/SiO₂/Si, uma com 10s de eletrodepósito e outra com 20s, ambas na região do platô. Os resultados obtidos serão discutidos no próximo item.

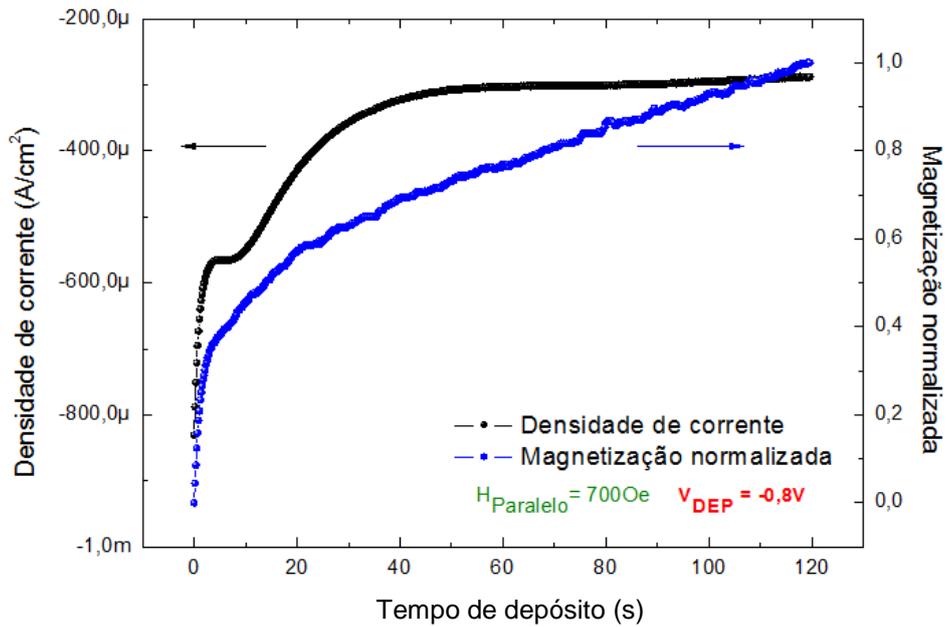


Figura 6.22. Curvas $M_{\text{xt}_{\text{DEP}}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira *in-situ*, durante um eletrodeposição potencioestática de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre cobre policristalino ($V_{\text{DEP}} = -0,8\text{V}$).

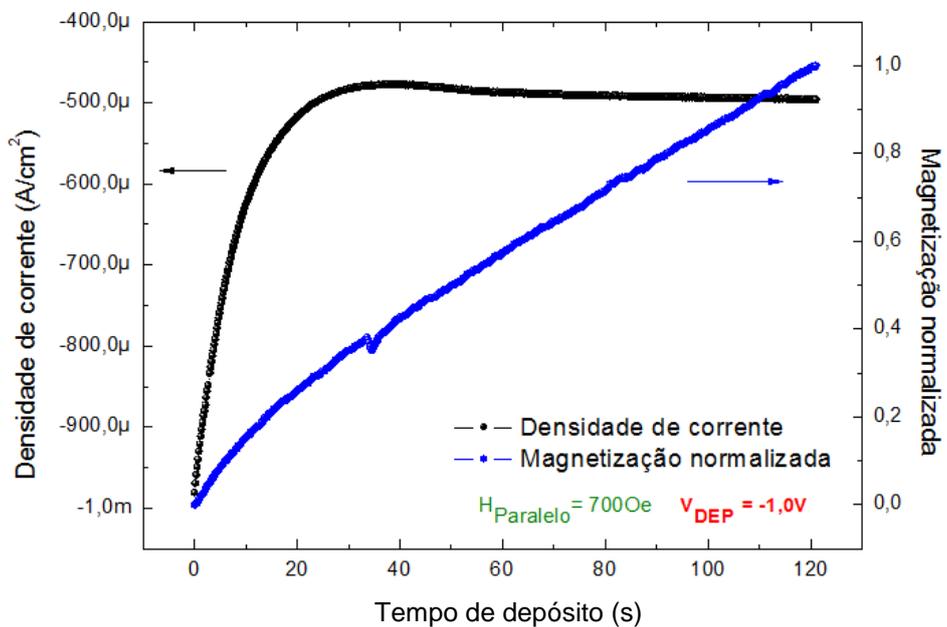


Figura 6.23. Curvas $M_{\text{xt}_{\text{DEP}}}$ e de cronoamperometria, obtidas de maneira *in-situ*, durante um eletrodeposição potencioestática de cobalto, com campo aplicado (700Oe), realizados sobre cobre policristalino ($V_{\text{DEP}} = -1,0\text{V}$).

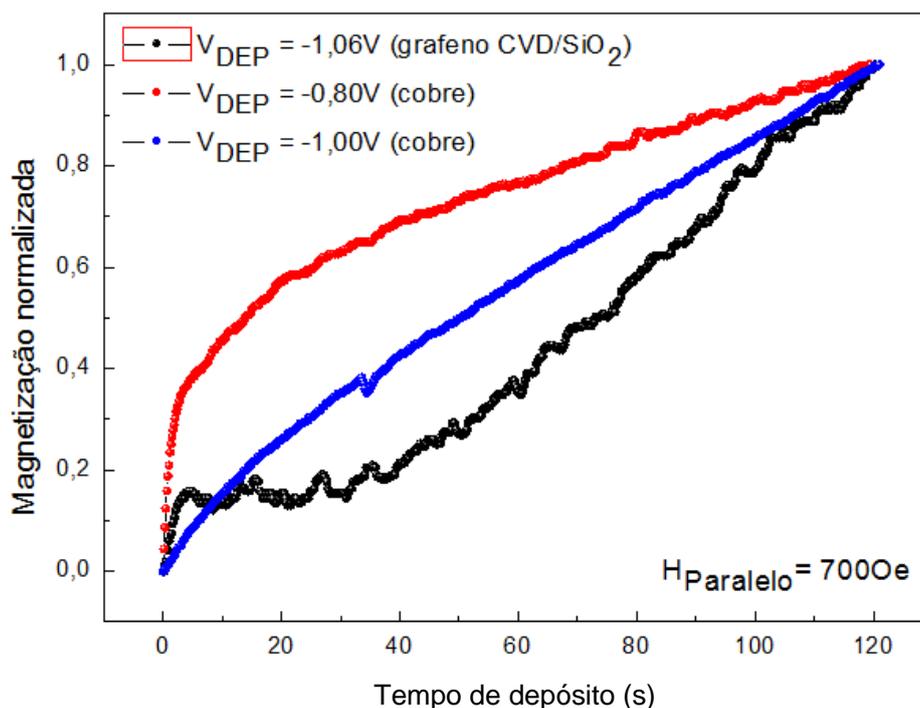


Figura 6.24. Curvas $M_{xt_{DEP}}$, obtidas de maneira *in-situ*, durante eletrodepósitos potencioestáticos de cobalto durante 120s, com campo aplicado (7000e) paralelamente ao substrato, realizados sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si no potencial -1,06V, e sobre o cobre policristalino, nos potenciais -0,8V e -1,0V.

6.3) ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE COBALTO/GRAFENO CVD/SiO₂/Si POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

Para que as análises por XPS fossem realizadas, duas amostras de cobalto/grafeno CVD/SiO₂/Si foram produzidas por eletrodeposição, utilizando-se a mesma solução dos eletrodepósitos descritos nos itens 6.2.1 a 6.2.4, a mesma área exposta à solução eletrolítica e o mesmo campo aplicado paralelamente à superfície do substrato, de 7000e, num potencial de deposição igual a -1,06V. Os tempos de depósito de cobalto, 10 e 20s, foram escolhidos de tal forma que estivessem dentro da região do platô da curva $M_{xt_{DEP}}$. Nas figuras 6.25 e 6.26 têm-se as ilustrações dos espectros amplos de XPS, obtidos a partir das amostras de cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si e cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, respectivamente. Em ambos os espectros, são encontrados de maneira nítida os picos relativos às energias do oxigênio (O1s), do carbono (C1s) e do silício (Si2p). Na tabela 6.2 são encontrados os valores das energias de ligação de referência do carbono 1s e do oxigênio 1s com alguns elementos/grupos funcionais, importantes para as análises apresentadas a seguir.

Tabela 6.2. Energias de ligação, referências para as análises por XPS

Carbono (1s)	Energia de ligação (eV)	Oxigênio (1s)	Energia de ligação (eV)
C (sp ²)	284,6	C=O (g1)	531,1
C (sp ³)	285,4	R-O-C=O, -OH (g2)	532,3
C-OH	286	O=C-O-C=O (g3)	533,3
C=O	287,7	-COOH (g4)	534,2
C-COOH	288,8	H ₂ O	536,1
Carbonatos	290,6	Co 2p _{3/2} - O	781
C*	291,6	O-Si	533

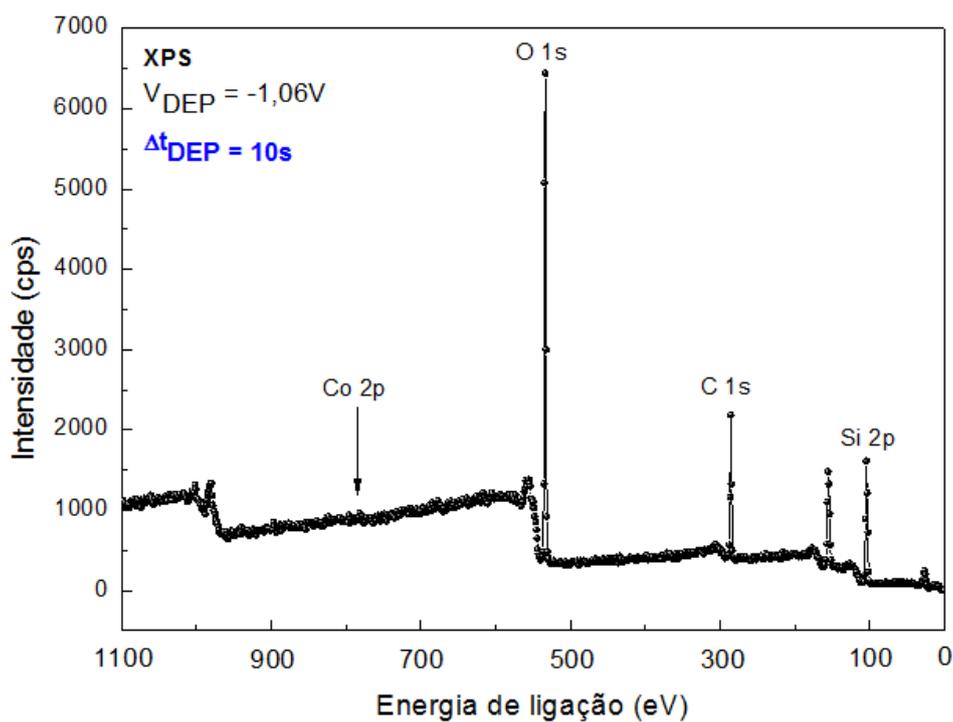


Figura 6.25. Espectro amplo obtido da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, através da análise por XPS.

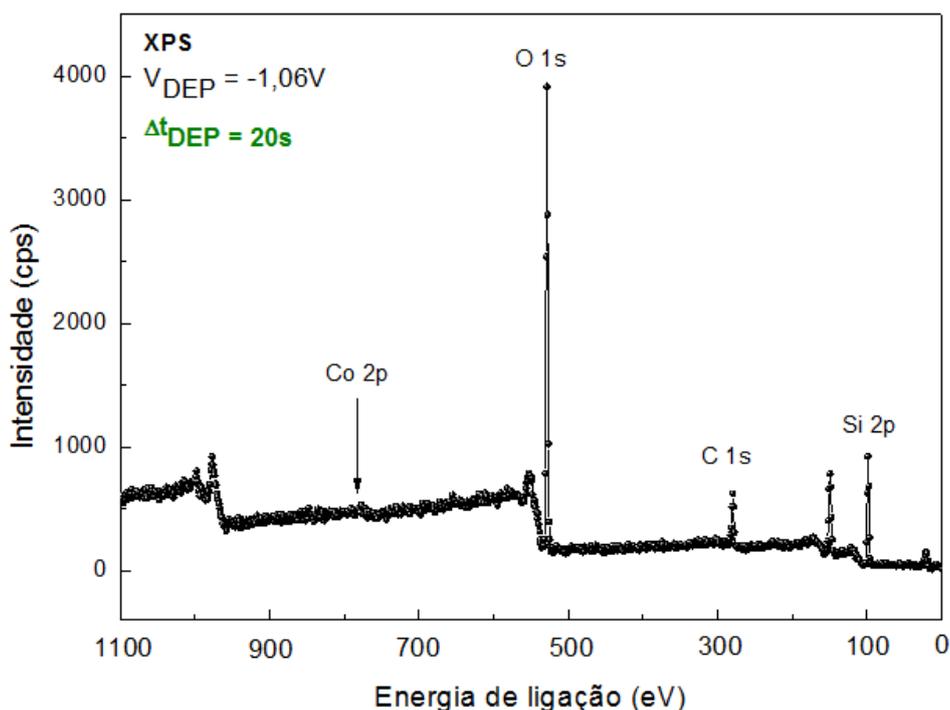


Figura 6.26. Espectro amplo obtido da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, através da análise por XPS.

Porém, o elemento de interesse na referida análise, em ambos os casos, é o cobalto (Co2p), cujo pico de energia de ligação com o oxigênio não está facilmente identificado em nenhum dos dois casos. Sua energia de ligação característica com o oxigênio encontra-se por volta de 781eV e, para uma melhor análise, fez-se uma aproximação em ambos os espectros amplos, nas regiões das energias de ligação do cobalto e do carbono. Os resultados destas aproximações estão ilustrados nas figuras 6.27 e 6.28, para os eletrodepósitos de cobalto de 10s e 20s, respectivamente.

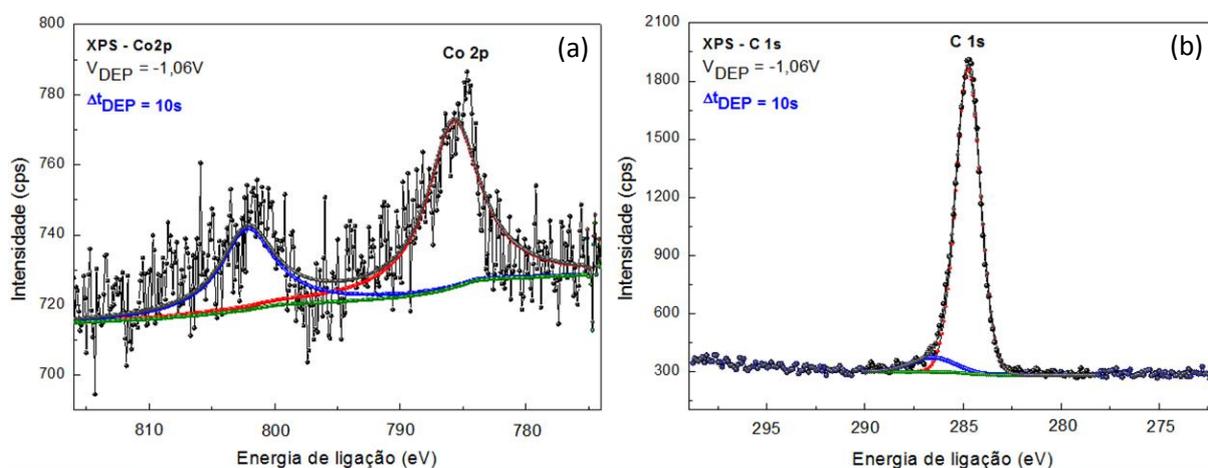


Figura 6.27. Espectros de alta resolução (a) do cobalto 2p e (b) do carbono 1s obtidos da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, através da análise por XPS.

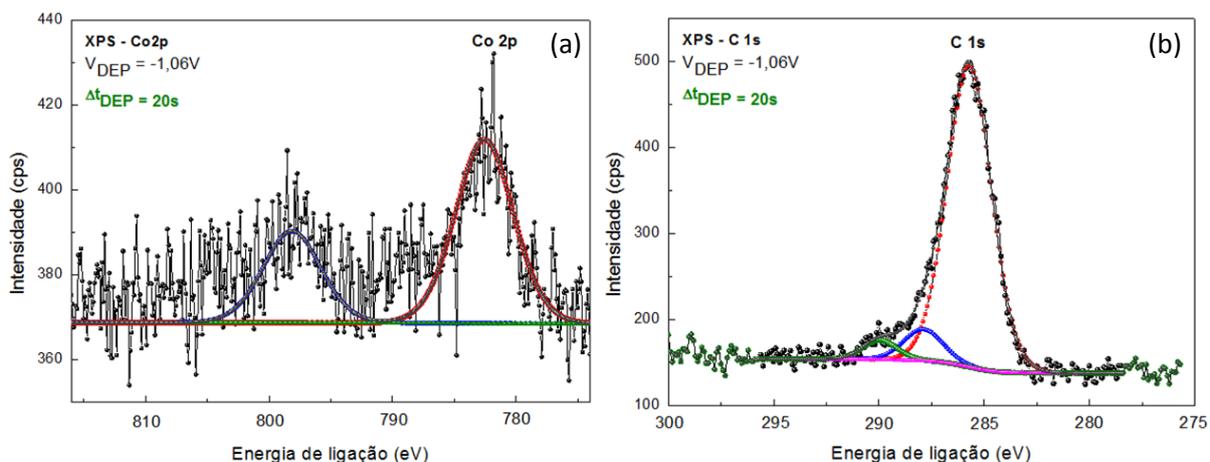


Figura 6.28. Espectros de alta resolução (a) do cobalto 2p e (b) do carbono 1s obtidos da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, através da análise por XPS.

Nas tabelas 6.3 e 6.4, ilustradas a seguir, estão apresentadas as concentrações de cada um dos elementos presentes na superfície das amostras cobalto/grafeno CVD/SiO₂/Si, com 10s e 20s de depósito, respectivamente, obtidas a partir do espectro amplo de XPS. Nas tabelas 6.5 e 6.6 estão identificadas, além das concentrações dos elementos na superfície da amostra, os valores de suas energias de ligação, obtidas a partir dos espectros de alta resolução. É importante destacar que a calibração do sistema de obtenção dos espectros foi feita em relação ao pico do silício, que neste caso, deve possuir a mesma energia de ligação para o SiO₂. Ao fazer-se esta calibração, pode-se verificar que a energia do pico do carbono é próxima à energia em sua forma sp², fato este esperado para o grafeno.

A partir da análise quantitativa dos espectros amplos, pode-se concluir que, de fato, o eletrodepósito de 20s de cobalto gerou uma quantidade maior de material magnético na superfície do grafeno CVD quando comparada com a quantidade de material magnético gerada no eletrodepósito de 10s de cobalto sobre o grafeno CVD, uma vez que a concentração atômica de cobalto sobre o grafeno CVD gerada no depósito de 10s corresponde a 0,1% da concentração total de átomos presentes na superfície, enquanto que a concentração atômica de cobalto gerada no eletrodepósito de 20s foi quatro vezes maior.

Tabela 6.3. Análise quantitativa do espectro amplo de XPS obtido do cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si.

Elemento	Posição do Pico	Largura a meia-altura	Área sob o pico	Concentração atômica (%)
O 1s	532,2	2,3	354,6	38,1
C 1s	284,2	1,9	1532,3	25,8
Si 2p	103,2	2,8	402,8	35,9
Co 2p	780,2	1,3	22,1	0,1

Tabela 6.4. Análise quantitativa do espectro amplo de XPS obtido do cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si.

Elemento	Posição do Pico	Largura a meia-altura	Área sob o pico	Concentração atômica (%)
O 1s	533,3	2,7	1088,6	45,7
C 1s	284,3	3,1	142,7	17,6
Si 2p	103,3	2,8	240,7	36,3
Co 2p	781,3	3,0	43,8	0,4

Porém, algo que deve ser ressaltado, é que as concentrações atômicas relativas de cobalto obtidas em ambos os eletrodepósitos são muito pequenas, contribuindo, na melhor das situações, com menos de 0,5% para toda a concentração de átomos presente na superfície da amostra, dando-nos um forte indicativo que, nestes dois tempos de eletrodeposição de cobalto, estão ocorrendo crescimento de *clusters* de material magnético sobre o grafeno CVD.

Tabela 6.5. Análise quantitativa do espectro de alta resolução de XPS obtido do cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si.

Elemento	Componentes	Posição do pico	Concentração atômica (%)
O 1s	O-Si	533,2	98,9
	C=O	531,2	1,1
C 1s	sp ²	284,2	92,3
	sp ³ /C-OH	285,9	7,7
Co 2p	Co 2p _{3/2} - O	781,2	100,0
Si 2p	SiO ₂	103,4	69,7
	Si-C	101,7	30,3

Tabela 6.6. Análise quantitativa do espectro de alta resolução de XPS obtido do cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si.

Elemento	Componentes	Posição do pico	Concentração atômica (%)
O 1s	O-Si	532,6	87,9
	C=O	531,5	12,1
C 1s	sp ²	284,3	87,6
	sp ³ /C-OH	286,5	8,0
	C-COOH	288,5	4,3
Co 2p	Co 2p _{3/2} - O	781,2	100,0
Si 2p	SiO ₂	103,3	100,0

Especificamente sobre o espectro XPS do C1s, pode-se fazer uma comparação dos que estão ilustrados nas figuras 6.27(b) e 6.28(b) com os ilustrados na figura 6.29, extraídos de [124], que mostram três espectros diferentes para o grafeno CVD: (a) grafeno CVD sobre cobre; (b) grafeno CVD transferido para o SiO₂/Si, após remoção do PMMA com acetona aquecida; (c) grafeno CVD transferido para o SiO₂/Si após um tratamento térmico a 300°C em ultra alto vácuo (UHV) durante 3 horas. Também na figura 6.29 estão apresentadas em (d) as curvas de ajuste das componentes espectrais atribuídas às ligações C-C, quando com hibridização sp², e de (e) até (i) as curvas de ajuste das componentes espectrais devido aos resíduo de PMMA.

Da comparação entre os espectros de alta resolução na região de C1s ilustrada na figura 6.29, pode-se concluir que o grafeno CVD utilizado neste trabalho sobre SiO₂/Si apresenta um espectro parecido com ilustrado na imagem (c), que foi obtido após um procedimento muito eficiente de remoção de PMMA e de redução de defeitos como corrugações, através de um tratamento térmico em ultra alto vácuo numa temperatura de 300°C durante 3 horas. Apesar dos espectros serem semelhantes, deve-se destacar que nos grafenos CVD utilizados neste trabalho não foram realizados qualquer tipo de tratamento térmico em UHV, indicando assim, que os tratamentos de limpeza realizados tiveram eficiência e removeram boa parte do PMMA remanescente do procedimento de transferência do grafeno CVD do substrato de cobre para o de SiO₂/Si.

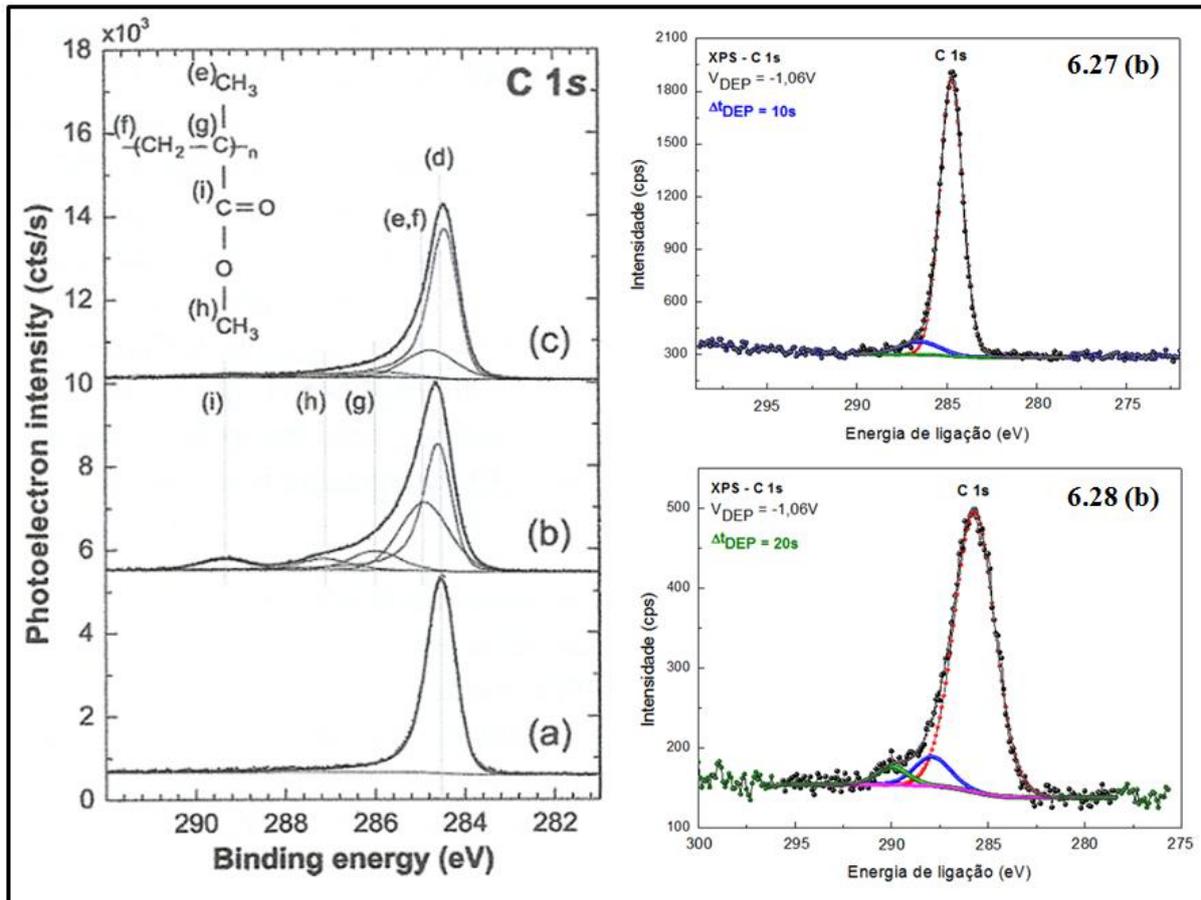


Figura 6.29. Comparação entre os espectros de alta resolução obtidos por XPS na região de C1s: **(coluna da esquerda)** publicados em [124] para **(a)** grafeno CVD sobre cobre; **(b)** grafeno CVD transferido para o SiO₂/Si, após remoção do PMMA com acetona aquecida; **(c)** grafeno CVD transferido para o SiO₂/Si após um tratamento térmico a 300°C em ultra alto vácuo durante 3 horas; **(coluna da direita)** obtidos neste trabalho e ilustrados nas figuras 6.27(b) e 6.28(b).

No que diz respeito à presença de oxigênio O1s, pode-se verificar pelas análises quantitativas dos espectros ilustrados nas tabelas 6.5 e 6.6 que, em ambas as amostras, a maior contribuição deste elemento químico advém do SiO₂ e, em menor parte, de ligações dele com o carbono, indicando que de certa forma, existe oxigênio aderido à estrutura do grafeno. Pode-se perceber também que, além do O1s ligado ao carbono, alguns outros grupos funcionais oriundos da interação do carbono com a umidade do meio ambiente são facilmente identificados, tais como o OH e o COOH. Em ambas as amostras produzidas, pode-se verificar, também, uma pequena “contaminação” de carbono C1s com hibridização sp³, ligados a grupos funcionais OH oriundos da umidade ambiente. Deve-se ressaltar, também, que parte desta umidade deve-se à propriedade hidrofílica do SiO₂.

Especificamente sobre o cobalto (Co2p), conclui-se que ele está oxidado em ambas as amostras produzidas, uma vez que sua energia de ligação com o oxigênio é característica do composto Co_2O_3 [125-128]. Porém, um detalhe que deve ser discutido é se a origem da oxidação dos *clusters* de cobalto é pelo contato das amostras produzidas com o meio ambiente durante o transporte do AGFM *in-situ*, que o local onde as amostras foram produzidas, até o equipamento de análise por XPS, ou se é pela interação dos *clusters* com o oxigênio aderido à superfície do grafeno CVD. Para que não houvesse maiores dúvidas sobre a origem do Co_2O_3 , análises por XPS semelhantes a estas que foram realizadas nas amostras cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si e cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si deveriam ser feitas para outras amostras em cujo o cobalto seria eletrodepositado por mais tempo pois, se a camada de cobalto fosse espessa, poder-se-ia analisar separadamente sua superfície exposta ao ar e sua interface ligada ao grafeno. Por motivos de ordem técnica, estas análises extras não puderam ser feitas, mas fazendo-se uma relação dos resultados obtidos por XPS com os discutidos nos itens 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3 e 6.2.4, pode-se ter um forte indicativo de que o oxigênio ligado ao grafeno contribui, sim, para a formação do Co_2O_3 , uma vez que as análises magnéticas *in-situ* realizadas durante os eletrodepósitos de cobalto sobre substratos livres de oxigênio, tais como o ouro/silício(100) e o cobre policristalino, não indicaram a presença do platô de magnetização. Porém, não se pode descartar o fato de que o oxigênio ambiente possa ter contribuído, também, além do oxigênio aderido ao grafeno (parte dele oriunda dos resíduos de PMMA), para a formação do Co_2O_3 , apesar de não ter-se identificado em nenhuma das duas amostras produzidas ligações do Co2p com grupos OH e COOH, que são característicos da umidade ambiente.

6.4) ANÁLISE DAS DISSOLUÇÕES DO COBALTO ELETRODEPOSITADO SOBRE GRAFENO CVD/SiO₂/Si ATRAVÉS DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA

Imediatamente após a realização de cada um dos eletrodepósitos de cobalto, bem como da aquisição das curvas MxH correspondentes, descritos no item 6.1 deste capítulo, o material magnético depositado era, então, dissolvido. Uma varredura de potenciais de -0,58V a 0V era realizada a uma taxa de 5mV/s, obtendo-se como resultado uma curva conhecida por polarização anódica, que nada mais é do que um gráfico de densidade de corrente *versus* tempo de dissolução. Em princípio, ao final da polarização anódica, o material depositado deverá ter sido dissolvido e, por consequência, um pico deverá ser visualizado no gráfico da densidade de corrente *versus* tempo de dissolução.

Sobre o referido pico que aqui será chamado de pico de dissolução, tem-se que este pode ser usado para se estimar o equivalente de material depositado durante o processo eletroquímico, uma vez que a quantidade de material depositado é proporcional à quantidade de carga elétrica associada à sua dissolução. Para tal, basta que se estime a área abaixo da curva de polarização anódica para se obter a quantidade de carga por unidade de área envolvida no processo de dissolução. Em seguida, insere-se o referido valor na equação de Faraday (equação 2.5 – capítulo 2) e obtém-se como resultado uma boa aproximação para a medida da espessura do material depositado. Nas figuras 6.30(a) e 6.30(b) são apresentadas as curvas de polarização anódica relativas às dissoluções dos eletrodepósitos de cobalto entre 2 e 20s e entre 30 e 100s, respectivamente.

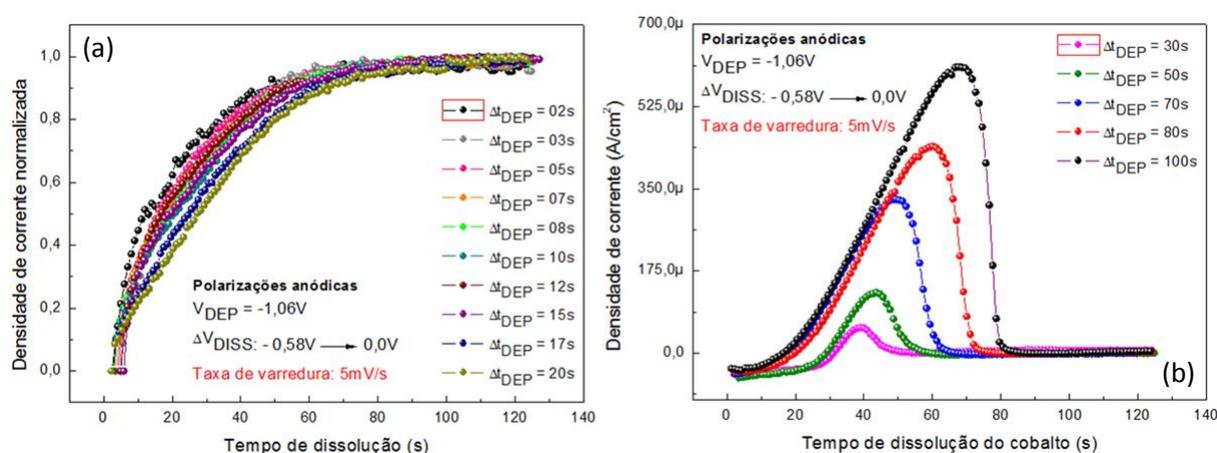


Figura 6.30. Curvas de polarização anódica relativas às dissoluções dos eletrodepósitos de cobalto (a) de 2 a 20s e (b) de 30 a 100s.

Nota-se de maneira clara que as curvas de polarização anódica relativas às dissoluções dos eletrodepósitos entre 2 e 20s de cobalto não apresentaram os picos de dissolução característicos. Já nas dissoluções dos eletrodepósitos de cobalto entre 30 e 100s, os picos puderam ser observados em todos os casos permitindo, assim, fazer-se a estimativa da carga elétrica envolvida na dissolução do material magnético eletrodepositado e, por consequência, estimar-se a quantidade de material que havia sido depositada. Na figura 6.31 tem-se a ilustração da carga elétrica associada a cada uma das dissoluções dos eletrodepósitos de cobalto realizados potenciostaticamente sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si, entre 30 e 100s. Pode-se concluir, através desta figura, que a quantidade de cobalto eletrodepositada aumenta de maneira não-linear. Porém, neste caso específico, mesmo tendo-se o valor aproximado da área de grafeno exposta à solução eletrolítica, não é viável a realização dos cálculos estimativos da espessura de cada um dos eletrodepósitos de cobalto através da equação de Faraday pois,

como visto no capítulo 5 deste trabalho, o grafeno CVD apresenta alguns defeitos estruturais, tais como rugosidades e lacunas em sua extensão dificultando, portanto, a estimativa correta da espessura do material depositado.

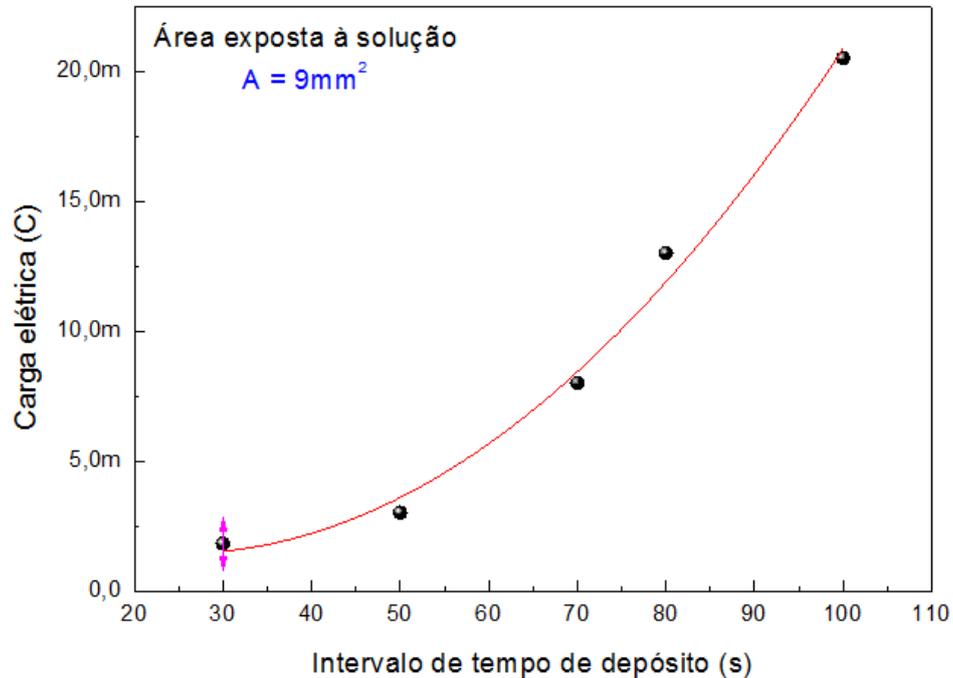


Figura 6.31. Carga elétrica associada à dissolução do cobalto eletrodepositado sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si para 5 intervalos de tempo de depósitos diferentes: 30, 50, 70, 80 e 100s.

É importante relatar que a quantidade de cobalto dissolvida em cada um dos cinco casos anteriores (30, 50, 70, 80 e 100s) não corresponde à quantidade total de cobalto eletrodepositada sobre o grafeno CVD. Isto pode ser confirmado devido ao sinal magnético remanescente após às dissoluções, conforme ilustrado na figura 6.2 (coluna da direita) nas curvas MxH, obtidas para cada “amostra”. Conforme as mesmas curvas MxH, pode-se perceber que a magnetização das amostras não satura para o campo máximo aplicado de 4kOe, indicando que a presença deste sinal magnético pode estar associada ao cobalto remanescente na forma óxida, de caráter antiferromagnético, que é de difícil saturação. Além disso, este óxido de cobalto aparenta estar numa forma quimicamente estável, sendo de difícil dissolução pelo processo de polarização anódica. Pode-se concluir, também, que a quantidade de material magnético que foi realmente dissolvida no processo estava na forma puramente metálica.

A presença deste óxido de cobalto, de comportamento antiferromagnético, e de difícil remoção eletroquímica, pode explicar o fato de as curvas de polarização anódica relativas às

dissoluções dos eletrodos de cobalto de 2 a 20s não apresentarem o pico de dissolução que permitiria estimar a quantidade de material magnético depositado. Nota-se que para os referidos depósitos, o sinal elétrico proporcional à magnetização das amostras, medidos em 4kOe, é praticamente o mesmo antes da dissolução e após a dissolução, indicando que o tipo de material gerado durante a eletrodeposição é o mesmo que remanesce após o procedimento de dissolução, no caso, o Co_2O_3 , conforme pode-se verificar nas análises por XPS obtidas das superfícies das amostras cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si e cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si.

Na figura 6.32, tem-se uma comparação entre duas análises: em (a), tem-se a ilustração dos sinais elétricos proporcionais à magnetização máxima após as dissoluções ($M_{\text{MAX}}^{\text{AD}}$), medidas em 4kOe para cada uma das amostras produzidas *in-situ*, permitindo-se confirmar que a quantidade de átomos de cobalto sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si após a dissolução aumenta com o aumento do intervalo de tempo de depósito de cobalto; em (b), tem-se a ilustração dos valores da taxa entre o sinal elétrico proporcional à magnetização máxima obtida em 4kOe de cada uma das amostras após a dissolução, e o sinal elétrico proporcional à magnetização medida na saturação, imediatamente após o procedimento de deposição do cobalto ($M_{\text{MAX}}^{\text{AD}}/M_{\text{SAT}}$).

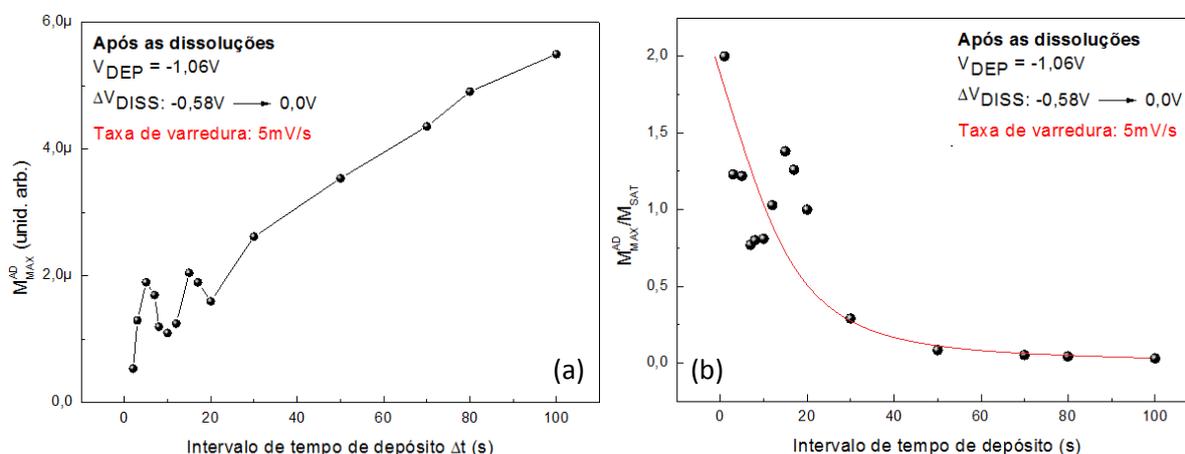


Figura 6.32. (a) Sinais elétricos proporcionais à magnetização máxima após as dissoluções ($M_{\text{MAX}}^{\text{AD}}$), medidas em 4kOe para cada uma das amostras produzidas *in-situ*; (b) valores da taxa entre o sinal elétrico proporcional à magnetização máxima obtida em 4kOe de cada uma das amostras após a dissolução e o sinal elétrico proporcional à magnetização medida na saturação, imediatamente após o procedimento de deposição do cobalto ($M_{\text{MAX}}^{\text{AD}}/M_{\text{SAT}}$).

Capítulo 7

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE COBALTO/GRAFENO CVD/SiO₂/Si POR SPM

Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos das análises por SPM realizadas de maneira *ex-situ* em quatro amostras de cobalto/grafeno CVD/Si/SiO₂ produzidas por eletrodeposição potencioestática ($V_{\text{DEP}} = -1,06\text{V}$) em diferentes tempos de depósito (10, 20, 30 e 100s), nos modos não-contato, KPFM e SCM. Os critérios para a escolha dos tempos de depósito basearam-se na curva M_{xtDEP} , obtida quando da realização da eletrodeposição do cobalto sobre grafeno CVD/SiO₂/Si, ilustrada na figura 6.6. Os tempos de 10 e 20s foram escolhidos por gerarem um sinal elétrico proporcional à magnetização do cobalto dentro do platô da referida curva. Já o tempo de 30s foi escolhido por estar numa região da curva M_{xtDEP} imediatamente além do platô, enquanto que o tempo de 100s foi escolhido por produzir uma amostra de cobalto com maior quantidade de material magnético depositado e com um sinal magnético mais intenso do que nos três casos anteriores.

7.1) CARACTERIZAÇÃO POR SPM DA AMOSTRA COBALTO(10s)/GRAFENO CVD/SiO₂/Si

Neste tópico do trabalho, foram realizadas as caracterizações morfológicas e elétricas da amostra de cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si. A caracterização morfológica, neste caso, bem como nos que serão discutidos nos itens 7.2, 7.3 e 7.4, deu-se pela microscopia de força atômica no modo não-contato, enquanto que as caracterizações elétricas se deram pelos modos KPFM e SCM. É importante ser pontuado que foram adquiridas imagens da superfície da amostra em, no mínimo, 3 regiões diferentes de 10 μm x 10 μm , sendo que todos os resultados obtidos apresentam um alto grau de semelhança. Na figura 7.1(a), tem-se uma das imagens 2D obtidas da morfologia da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, enquanto que em 7.1(b) tem-se a ilustração de um dos possíveis perfis topográficos extraídos da superfície da mesma amostra. Na figura 7.1(c) tem-se a imagem 3D da mesma região da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si ilustrada em 7.1(a).

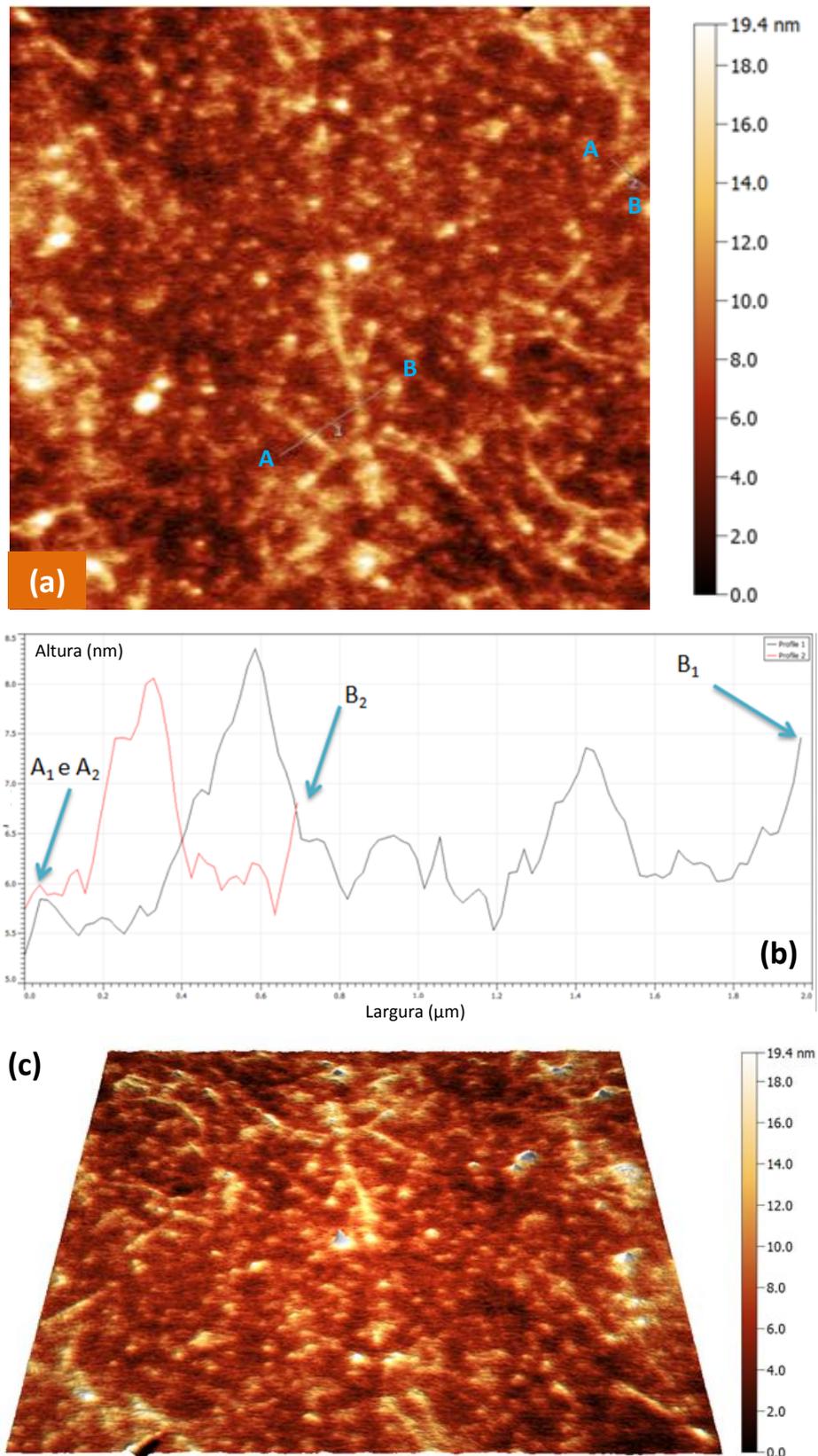


Figura 7.1. Amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) perfil topográfico de duas regiões da superfície da amostra; (c) morfologia ilustrada em 3D da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si.

Da figura 7.1 pode-se concluir que, findado os 10s de eletrodepósito, nanopartículas de cobalto com alturas médias entre 4 – 5nm foram crescidas sobre o grafeno CVD e que este crescimento se deu em várias regiões da superfície do grafeno, mas preferencialmente sobre ou nas imediações das rugosidades e de suas imperfeições estruturais. O fato de ter-se identificado o crescimento de nanopartículas de cobalto sobre o grafeno através da microscopia de força atômica corrobora com o resultado da análise obtida por XPS da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, ilustrada nas figuras 6.25 e 6.27 e, também, nas tabelas 6.3 e 6.5. Concluiu-se que, pela baixa intensidade do sinal do cobalto obtido no espectro, que este encontrava-se na forma de nanopartículas oxidadas (Co₂O₃). Na mesma figura 7.1 pode-se perceber algumas regiões/pontos com altura média da ordem de 20nm. Estas regiões/pontos não são grãos de óxido de cobalto, mas sim, muito provavelmente, resíduos de PMMA não removidos pelo procedimento de limpeza. Esta confirmação pode ser obtida a partir das caracterizações elétricas da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si por KPFM e por SCM, ilustradas nas figuras 7.2 e 7.3, respectivamente. Deve-se ressaltar que as interpretações das imagens obtidas por KPFM e por SCM devem ser feitas em conjunto uma vez que ambas se complementam e, devido a este fato, na figura 7.4 tem-se a ilustração das três imagens 2D obtidas da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: (a) AFM – NC, (b) KPFM e (c) SCM.

Na figura 7.2(a) têm-se a ilustração do mapeamento de potencial elétrico (KPFM) 2D da mesma região de 10µm x 10µm ilustrada em 7.1(a) e, em 7.2(b) e 7.2(c) têm-se as imagens do perfil das variações do potencial elétrico superficial sobre a linha 1, entre os pontos A e B, e da imagem em 3D da região ilustrada em 7.2(a), respectivamente. Já em 7.3(a), 7.3(b) e 7.3(c), tem-se as ilustrações equivalentes às figuras 7.2(a), 7.2(b) e 7.2(c), respectivamente, mas obtidas pela técnica SCM na mesma região de 10µm x 10µm. Os resultados obtidos da análise elétrica superficial através da técnica KPFM indicam uma superfície condutora, mas com regiões bem mais condutoras do que outras. As regiões mais claras, em sua grande maioria, são mais condutoras elétricas do que as mais escuras, mas podem indicar a presença de um determinado tipo de material, isolante (PMMA) por exemplo, que está sofrendo um carregamento eletrostático devido à configuração do sistema para a realização do mapeamento elétrico superficial. De um modo geral, nas regiões em que se verificou uma maior concentração de eletrodepósitos de cobalto, a citar sobre as corrugações e em suas imediações, conforme verificado na figura 7.1(a), pôde-se observar um maior potencial elétrico superficial. Tal situação pode ser explicada pelo fato de o cobalto estar na forma

óxida e, por consequência, propensa a sofrer um maior carregamento elétrico durante a realização do mapeamento do potencial superficial.

A completa caracterização elétrica da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si deverá ser feita interpretando-se os resultados ilustrados nas imagens da figura 7.3, obtidas pela técnica SCM. Nestas imagens, sabe-se que as regiões/pontos mais escuros tendem a ser menos condutoras do que as regiões/pontos mais claros. Pode-se notar uma superfície, de um modo geral, boa condutora, apresentando uma tonalidade bege claro, mas com pequenos e suaves pontos de cor bege um pouco mais escuros, principalmente onde estão dispostas as nanopartículas de cobalto eletrodepositadas sobre o grafeno CVD. Este fato está indicando, novamente, a presença de nanopartículas de óxido de cobalto, já sugeridas pela análise por XPS e que estas nanopartículas estão dispostas sobre as regiões de maior potencial elétrico. Porém, na mesma superfície podem ser encontradas regiões/pontos com tonalidades bem mais escurecidas do que aqueles citados anteriormente, indicando a presença de um material bastante isolante, a citar o PMMA, não retirado pelos procedimentos de limpeza já discutidos em capítulos anteriores deste trabalho.

Portanto, das análises morfológicas e elétricas da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, pode-se concluir que um eletrodepósito potenciostático de cobalto sobre grafeno CVD/SiO₂/Si, utilizando-se uma solução aquosa à base de CoSO₄ (1mM) com pH de 3,5 produziu nanopartículas do referido material magnético, em que estas preferencialmente depositavam-se sobre defeitos ou nas imediações destes defeitos, mas também depositavam-se em regiões livres de corrugações ou falhas estruturais, mas em menor concentração. Pode-se verificar, também, que a superfície da amostra analisada apresenta condutividade elétrica elevada, mas com pontos/regiões mais condutoras do que outras. Pode-se intuir, também, através das imagens obtidas por SCM, que o cobalto eletrodepositado apresenta uma tênue cobertura óxida e que resíduos de PMMA remaneceram sobre a superfície da amostra. A figura 7.4 permite a realização de uma comparação direta entre as imagens obtidas por microscopia de força atômica nos modos não-contato (em (a)), KPFM (em (b)) e SCM (em (c)).

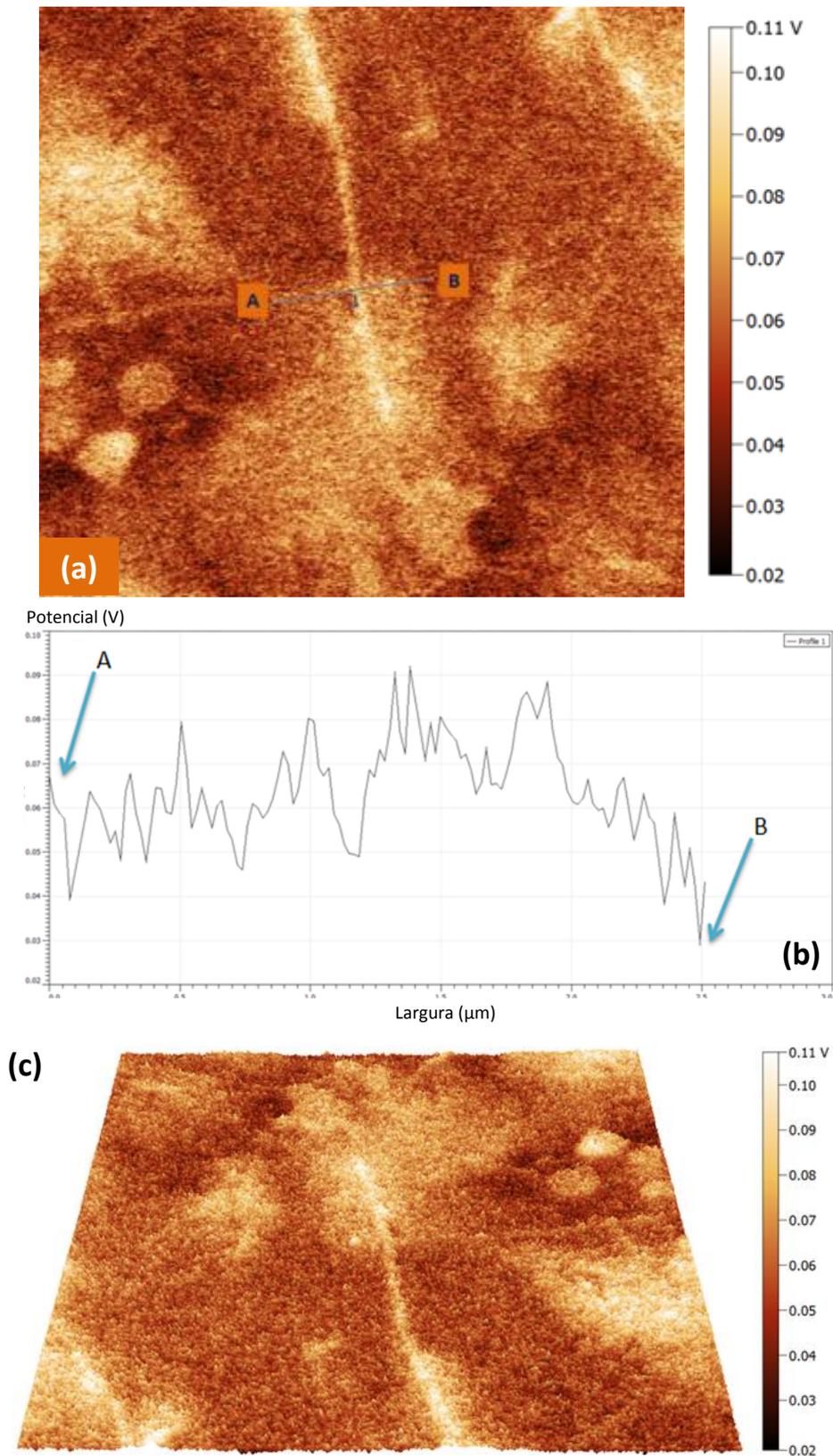


Figura 7.2. Análise KPFM da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: **(a)** mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 2D); **(b)** perfil do potencial elétrico sobre entre os pontos A e B; **(c)** mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 3D).

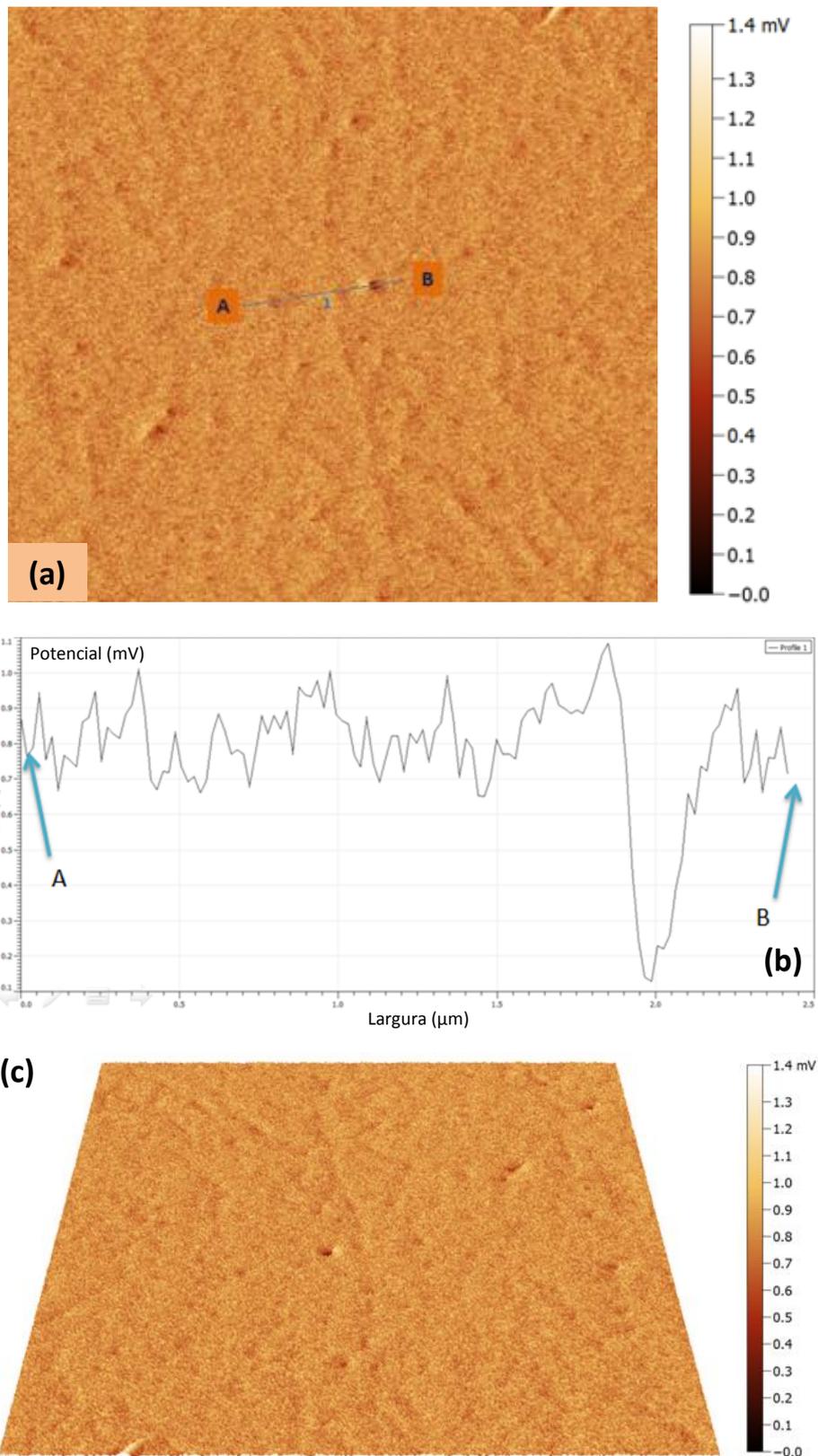


Figura 7.3. Análise SCM da superfície da amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: (a) mapeamento elétrico superficial (imagem 2D); (b) perfil entre os pontos A e B; (c) mapeamento elétrico superficial (imagem 3D).

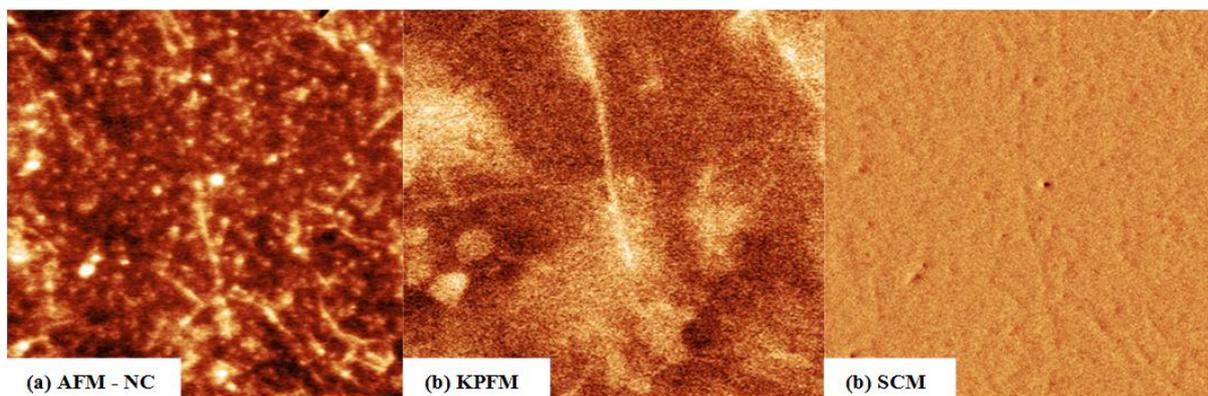


Figura 7.4. Amostra cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: **(a)** morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; **(b)** mapeamento do potencial elétrico superficial obtido pela técnica KPFM; **(c)** mapeamento elétrico superficial obtido pela técnica SCM.

7.2) CARACTERIZAÇÃO POR SPM DA AMOSTRA COBALTO(20s)/GRAFENO CVD/SiO₂/Si

Neste item serão discutidas as caracterizações morfológicas e elétricas da superfície da amostra de cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si. Estas análises foram realizadas em 3 regiões diferentes, cada uma de 10µm x 10µm, da superfície da referida amostra. Os resultados obtidos para as três regiões foram semelhantes e, devido a este fato, uma delas foi escolhida para ser tratada e discutida nesta etapa do trabalho. Na figura 7.5 têm-se as ilustrações da morfologia da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, enquanto que nas figuras 7.6 e 7.7 têm-se as ilustrações da caracterização elétrica da superfície da mesma amostra, mas obtidas por KPFM e por SCM, respectivamente.

Da figura 7.5 pode-se concluir que, findado os 20s de eletrodepósito, nanopartículas de cobalto com dimensões semelhantes à do caso anterior (10s de eletrodepósito) são perceptíveis em toda a superfície de 10µm x 10µm, mas com um destaque para os eletrodepósitos ocorridos sobre as corrugações. Em comparação com a morfologia ilustrada na figura 7.1, pode-se perceber uma quantidade de nanopartículas menor sobre as corrugações no caso do eletrodepósito de 20s do que no caso do eletrodepósito de 10s, provavelmente porque durante a ocorrência do eletrodepósito de 20s, mais nanopartículas foram depositadas sobre as ondulações, que acabaram por coalescer com as demais, gerando uma aparência de estrutura mais contínua. Porém, pode-se perceber nitidamente nas imagens ilustradas na figura 7.5 algumas estrias (indicadas por setas brancas), de poucos nanômetros de altura, que não foram visualizadas na figura 7.1.

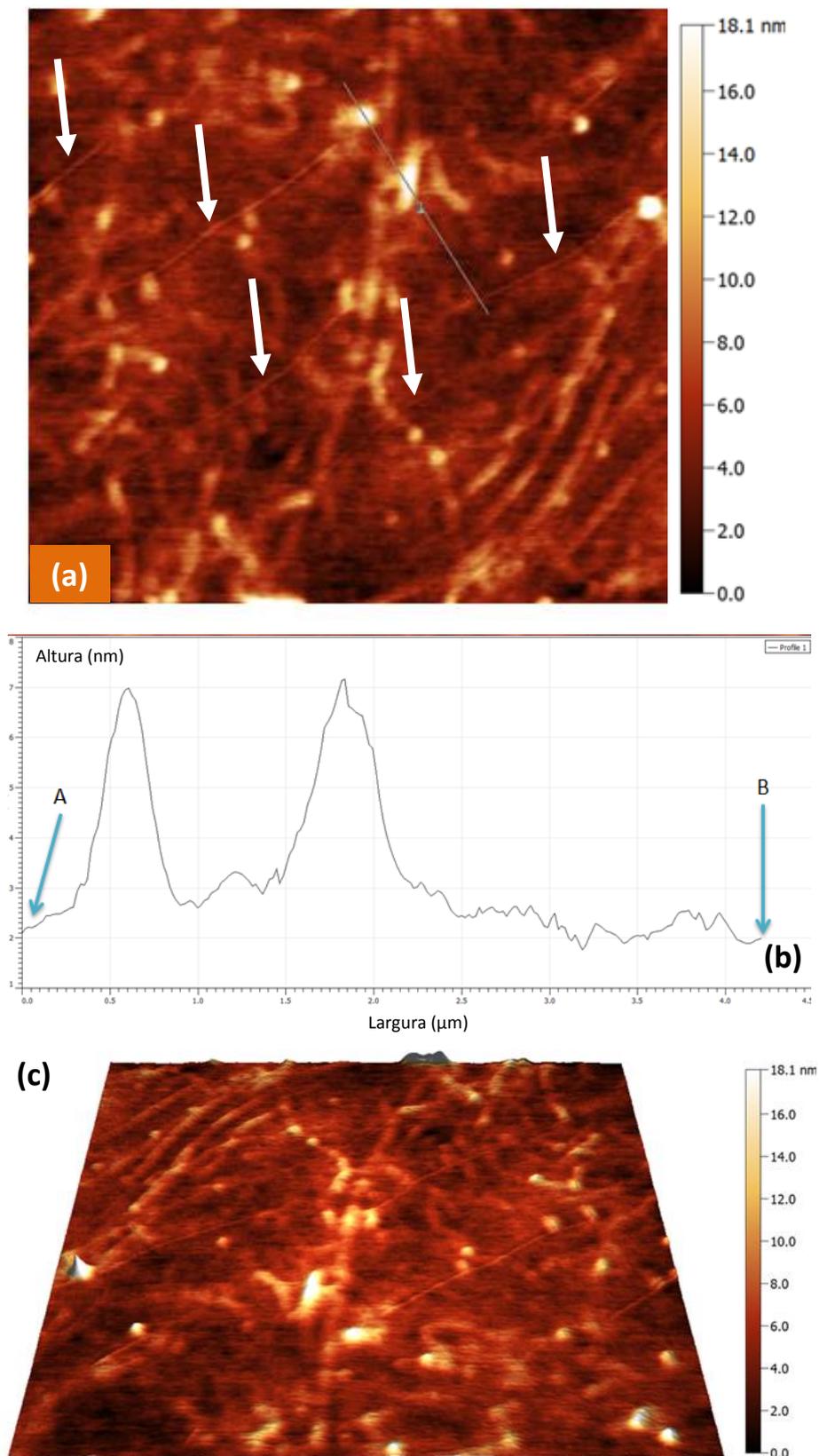


Figura 7.5. Amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: **(a)** morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; **(b)** perfil topográfico de duas regiões da superfície da amostra; **(c)** morfologia ilustrada em 3D da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si.

Tais estrias puderam ser melhor caracterizadas através da análise elétrica da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, tanto por KPFM quanto por SCM. As imagens obtidas por KPFM estão ilustradas na figura 7.6, enquanto que as imagens obtidas por SCM estão ilustradas na figura 7.7. Das imagens ilustradas em 7.6, pode-se notar que as regiões/pontos em que os eletrodepósitos de cobalto ocorreram (as regiões mais claras ilustradas na figura 7.5) apresentaram um potencial elétrico de superfície maior do que as regiões, em princípio, com menor quantidade de eletrodepósitos. Um ponto específico, identificado na imagem 7.6 pela seta de cor preta, provavelmente é um resíduo de PMMA devido ao grande carregamento elétrico gerado em sua região. Também é importante ressaltar que as regiões com eletrodepósitos de cobalto apresentam potencial elétrico de superfície maior devido a uma tênue cobertura óxida nas nanopartículas eletrodepositadas, que gera um carregamento elétrico maior quando da realização do mapeamento da superfície pela técnica KPFM.

No que tange à questão das estrias identificadas na figura 7.5, percebe-se um forte carregamento elétrico onde estão localizadas. Porém, ao analisar-se as referidas estrias através da técnica de SCM, pode-se perceber que, na realidade, estas estruturas apresentaram um comportamento fortemente dielétrico, com uma tonalidade muito escura nas imagens ilustradas na figura 7.7, fato este que permitiu-se intuir que tais estruturas podem ser estrias de cobalto fortemente oxidadas, uma vez que as demais regiões em que houveram eletrodepósitos de cobalto apresentaram pouco contraste de cores nas imagens SCM, indicando que as estruturas óxidas formadas são tênues quando comparadas com as estruturas óxidas apresentadas nas estrias. O ponto identificado pela seta de cor preta na imagem 7.6 apresentou, na imagem obtida por SCM, uma característica fortemente dielétrica, indicando ser, de fato, um resíduo de PMMA que não foi dissolvido pelos procedimentos de limpeza feitos no grafeno CVD antes das eletrodeposições.

De um modo geral, pode-se concluir através das análises morfológicas e elétricas da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, que os resultados obtidos estão de acordo com os resultados da análise por XPS de uma amostra idêntica a esta, produzida nas mesmas condições que a analisada neste tópico do trabalho. Por ambas as técnicas, pode-se concluir que após os 20s de eletrodepósito potenciostático de cobalto, nanoestruturas oxidadas deste tipo de material magnético eram produzidas, mas em quantidade maior quando comparadas com a quantidade obtida ao final do eletrodepósito potenciostático de 10s. A novidade, neste caso, é a formação das estrias fortemente dielétricas, não identificadas nas imagens analisadas no caso anterior.

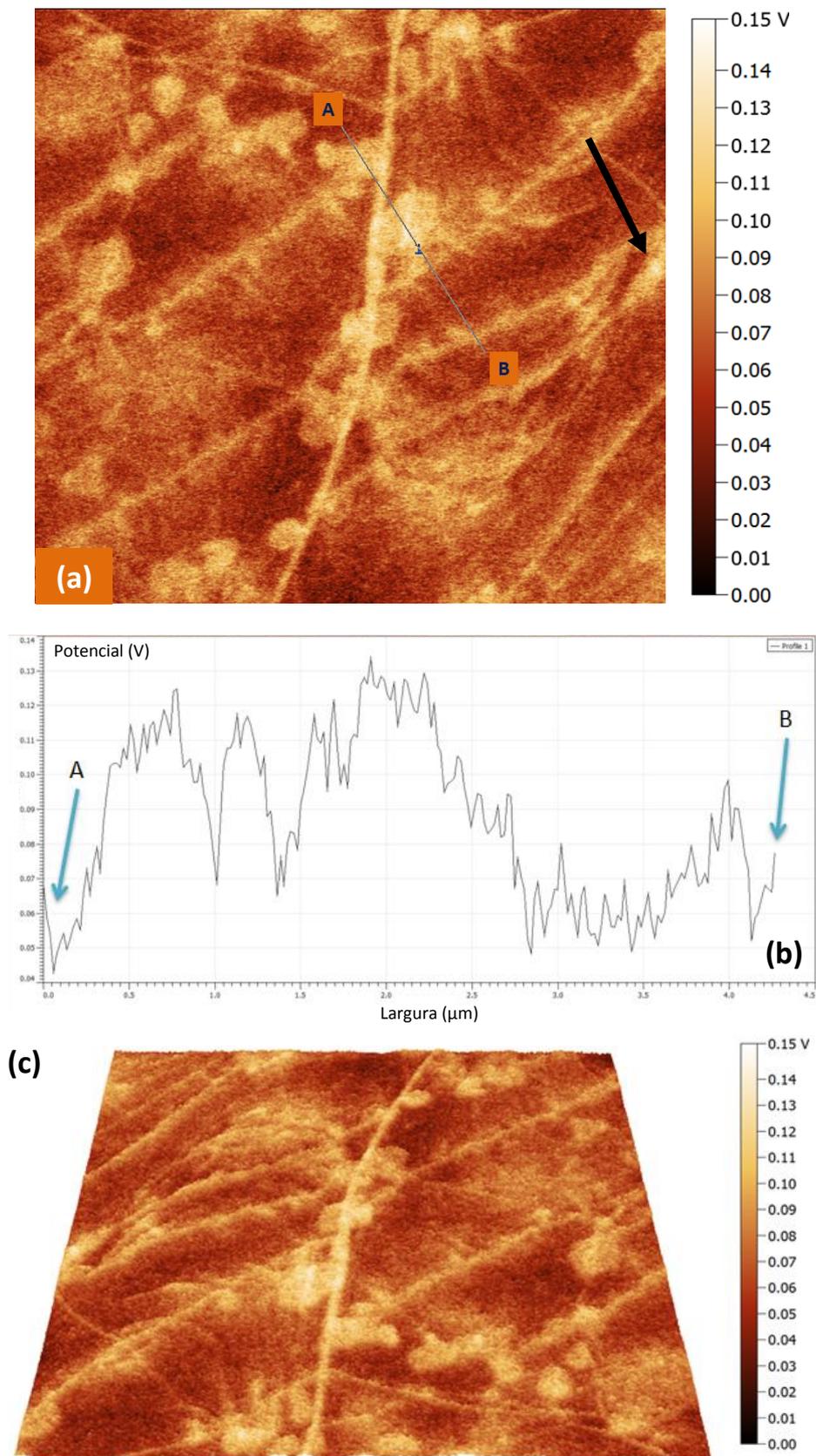


Figura 7.6. Análise KPFM da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: **(a)** mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 2D); **(b)** perfil do potencial elétrico sobre entre os pontos A e B; **(c)** mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 3D).

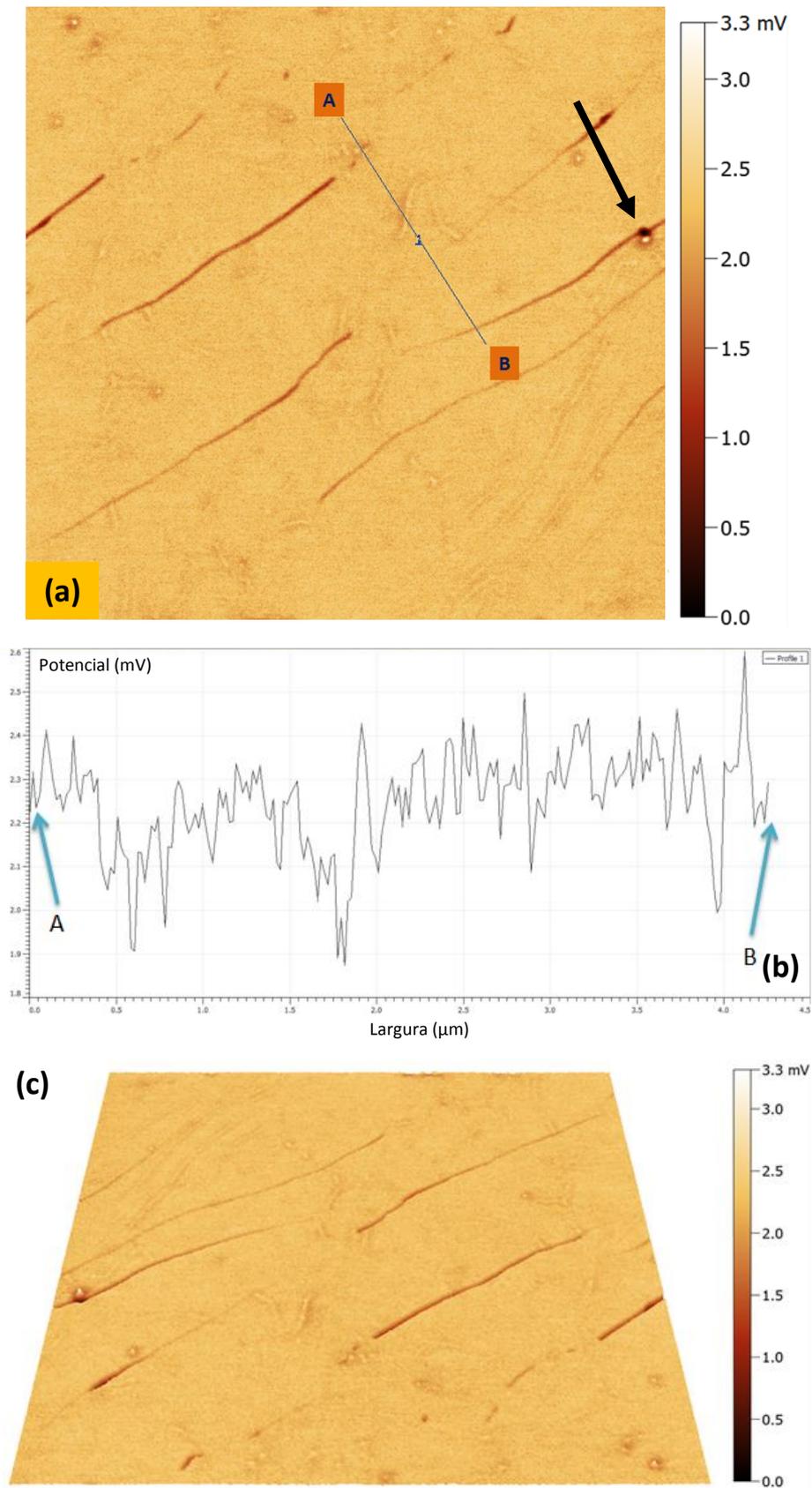


Figura 7.7. Análise SCM da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: **(a)** mapeamento elétrico superficial (imagem 2D); **(b)** perfil entre os pontos A e B; **(c)** mapeamento elétrico superficial (imagem 3D).

A figura 7.8 permite a realização de uma comparação direta entre as imagens obtidas da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, por microscopia de força atômica nos modos não-contato (em (a)), KPFM (em (b)) e SCM (em (c)).

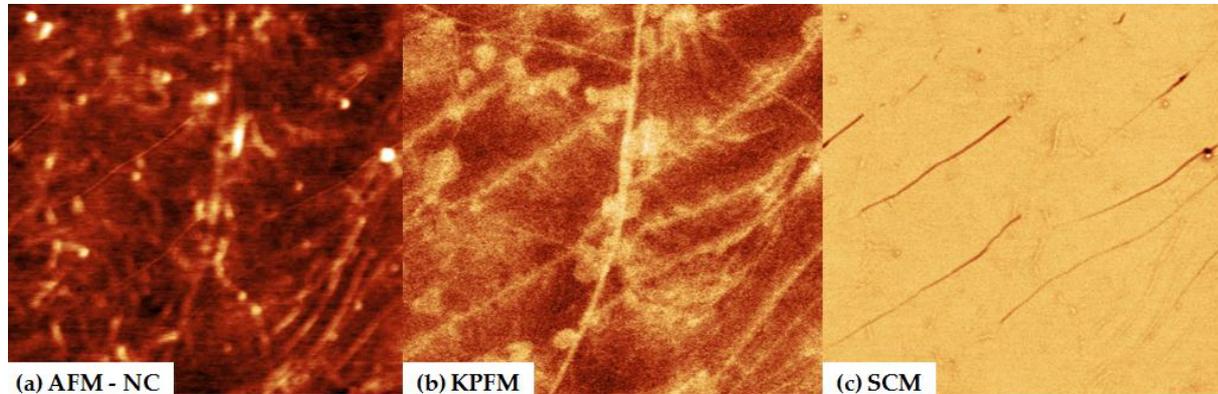


Figura 7.8. Amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) mapeamento do potencial elétrico superficial obtido pela técnica KPFM; (c) mapeamento elétrico superficial obtido pela técnica SCM.

7.3) CARACTERIZAÇÃO POR SPM DA AMOSTRA COBALTO(30s)/GRAFENO CVD/SiO₂/Si

As caracterizações morfológicas e elétricas da superfície da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si serão postas em pauta neste item do trabalho. Como em todos os casos anteriores, foram analisadas 3 regiões diferentes da superfície da amostra, cada qual com dimensões de 10µm x 10µm. Pelo fato dos resultados obtidos das pré-análises de cada uma das três regiões analisadas apresentarem bastante semelhança, escolheu-se uma delas para que a discussão detalhada fosse feita. A região escolhida está ilustrada nas figuras 7.9, 7.10, 7.11, sendo estas as ilustrações da morfologia superficial, da caracterização elétrica por KPFM e da caracterização elétrica por SCM da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, respectivamente.

De acordo com as análises magnéticas realizadas e discutidas no capítulo 6 deste trabalho, pode-se verificar que, para eletrodepósitos de cobalto ocorridos em tempos superiores a 28s, a curva de magnetização em função do tempo de depósito apresentava um comportamento crescente (vide figura 6.6), enquanto que as curvas MxH para depósitos superiores a 30s, começaram a apresentar histerese e, por consequência, campos coercivos diferentes de zero (vide figura 6.2), não indicando mais a presença de nanopartículas de

cobalto, mas sim de estruturas maiores. Na figura 7.9 tem-se a ilustração da morfologia da superfície do grafeno CVD/SiO₂/Si, após 30s de eletrodeposição potencioestática de cobalto. O que pode-se verificar nesta imagem é que o cobalto eletrodepositado não está mais na forma de nanopartículas como nos casos anteriormente estudados, para 10 e 20s. Pode-se visualizar na figura 7.9(a) as rugosidades inerentes ao grafeno CVD claramente recobertas por cobalto (indicada por setas de cor branca na figura), bem como pontos espalhados pela superfície de tonalidade mais clara (indicados por setas de cor preta), indicando depósitos mais espessos de cobalto e, por consequência, as regiões mais energeticamente favoráveis às primeiras nucleações do material magnético.

É possível verificar-se, também, que a superfície do grafeno como um todo está sendo recoberta por cobalto. Porém, para 30s de depósito potencioestático em -1,06V, conforme ilustrado em 7.9(b), foi possível observar algumas depressões na superfície da amostra (indicadas por setas azuis), indicando um coalescimento das estruturas de cobalto que estão sendo eletrodepositadas sobre o grafeno CVD, mas não ainda uma cobertura total e homogênea da superfície analisada. Detalhes em três dimensões da morfologia da superfície da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si podem ser observados na figura 7.9(c).

Em 7.10(a), pode-se observar, em duas dimensões, o mapeamento do potencial elétrico superficial da mesma região ilustrada em 7.9, obtido pela técnica KPFM. Nela, verificou-se que as regiões das rugosidades, que possuem depósitos mais espessos de cobalto e, provavelmente, um nível de oxidação maior, apresentam um potencial elétrico maior do que as demais regiões, enquanto que as depressões geradas pelo processo de coalescência das estruturas de cobalto geradas no eletrodeposição de 30s apresentam um potencial elétrico menor. Porém, um fato importante que deve ser ressaltado é que, neste caso, por apresentar uma superfície mais lisa quando comparada com aquelas constituídas por nanopartículas, as variações de potencial elétrico superficial são menores do que as verificadas na superfície das amostras cobalto(10s)/grafeno CVD/SiO₂/Si e cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si. Nesta situação específica, também não se fez necessária a análise do perfil do potencial elétrico superficial uma vez que suas variações são pequenas e ficam “mascaradas” pelo próprio ruído da medida. Na figura 7.10(b) pode-se verificar a mesma imagem ilustrada em 7.10(a), mas em três dimensões.

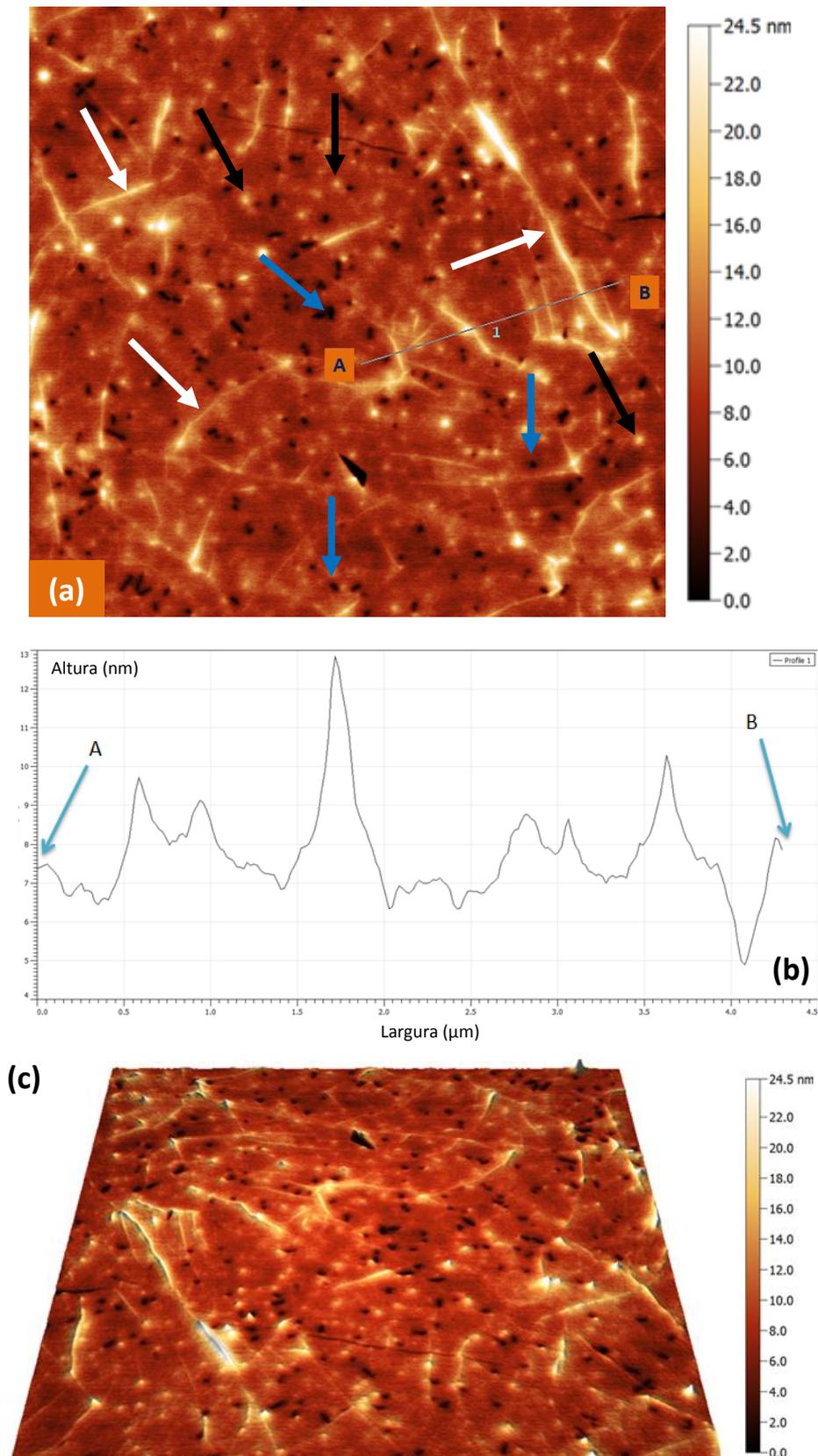


Figura 7.9. Amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) perfil topográfico de duas regiões da superfície da amostra; (c) morfologia ilustrada em 3D da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si.

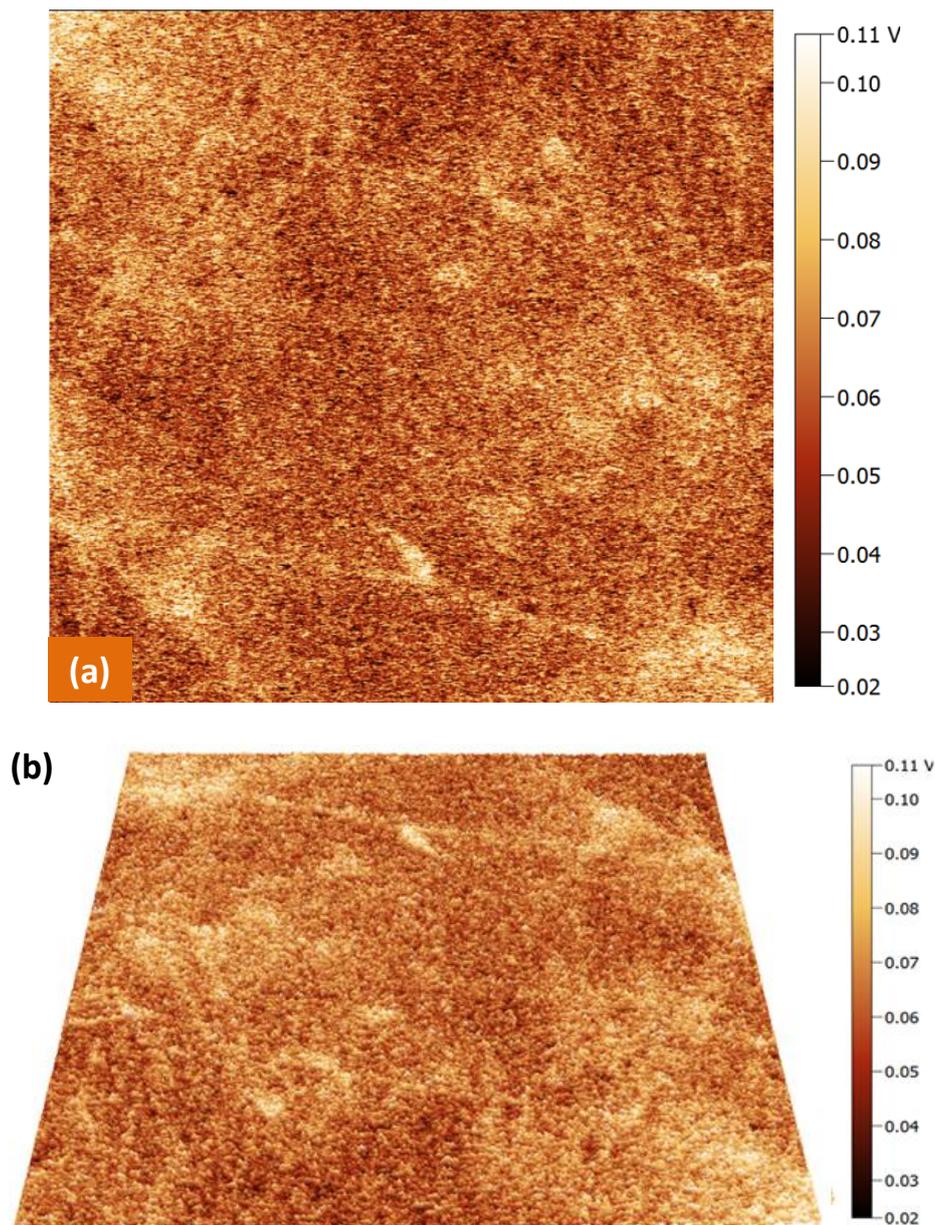


Figura 7.10. Análise KPFM da superfície da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: **(a)** mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 2D); **(b)** mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 3D).

Na figura 7.11(a) e 7.11(b) têm-se as ilustrações em duas e três dimensões, respectivamente, do mapeamento superficial da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si obtido pela técnica SCM. As regiões mais escuras indicam a presença de um material menos condutor elétrico do que o tipo de material encontrado nas regiões mais claras. Observando-se atentamente a figura 7.11, percebe-se no local onde encontram-se as rugosidades e as corrugações do grafeno, que são os locais em que ocorreram os depósitos mais espessos de cobalto, a presença de um material mais dielétrico do que em outras regiões da superfície,

podendo indicar a presença de um recobrimento óxido mais espesso nestes locais. Também se nota que os locais em que ocorrem as depressões geradas pela coalescência do cobalto sobre o grafeno CVD, também apresentam um comportamento menos condutor quando comparado com outras regiões em que o material magnético depositou-se de maneira mais homogênea sobre a superfície do grafeno CVD livre de corrugações. Neste caso, também não é apresentado o perfil lateral da imagem obtida por SCM da superfície da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si pois o sinal também é “mascarado” pelo ruído elétrico presente no sistema de aquisição de imagens.

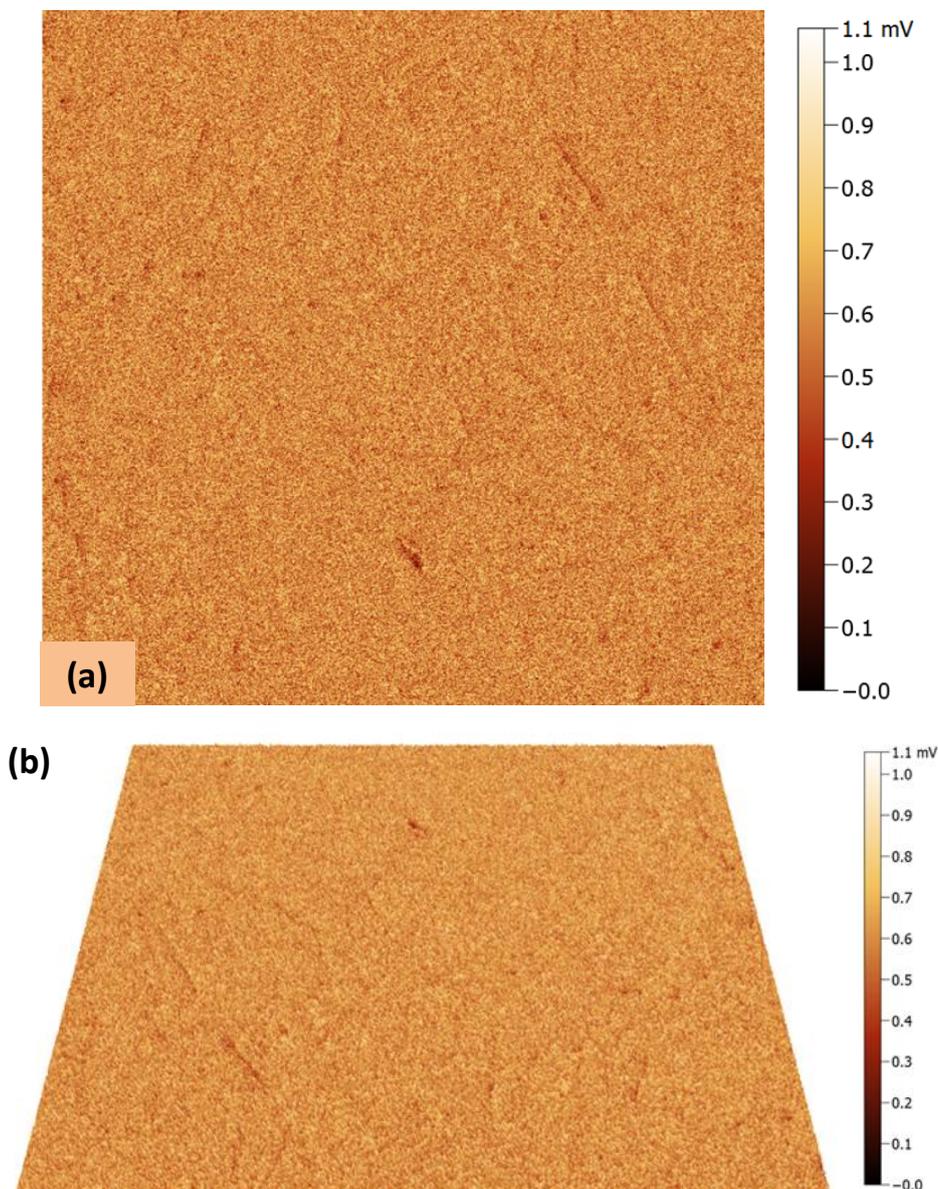


Figura 7.11. Análise SCM da superfície da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: (a) mapeamento elétrico superficial (imagem 2D); (b) perfil entre os pontos A e B; (c) mapeamento elétrico superficial (imagem 3D).

A figura 7.12 permite a realização de uma comparação direta entre as imagens obtidas da superfície da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, por microscopia de força atômica nos modos não-contato (em (a)), KPFM (em (b)) e SCM (em (c)).

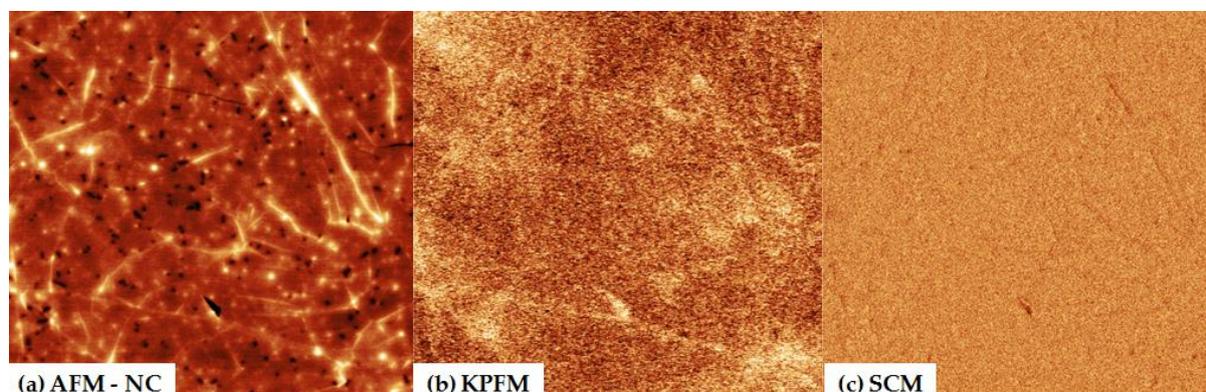


Figura 7.12. Amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: **(a)** morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; **(b)** mapeamento do potencial elétrico superficial obtido pela técnica KPFM; **(c)** mapeamento elétrico superficial obtido pela técnica SCM.

Conclui-se, através das análises morfológicas e elétricas da superfície da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, que os resultados obtidos estão em conformidade com os obtidos das análises magnéticas, adquiridas em amostras produzidas nas mesmas condições da analisada neste tópico do trabalho. Ressalta-se que tanto nesta amostra como na subsequente, não foi possível a realização de análises complementares por XPS. Porém, por ambas as técnicas utilizadas, pode-se concluir que após os 30s de eletrodeposição potencioestática de cobalto, estruturas maiores do que nanopartículas de cobalto obtidas nos eletrodeposições de 10 e 20s, são crescidas sobre o grafeno CVD, proporcionando o aparecimento de histerese e campo coercivo na curva MxH, indicando que a quantidade de cobalto depositada já encontra-se em estado ferromagnético e não antiferromagnético, como nos dois casos anteriormente estudados e descritos neste capítulo. Nota-se, também, que a quantidade de cobalto crescida sobre ranhuras e corrugações é maior do que nas demais regiões do grafeno, confirmando, assim, a preferência que os depósitos tem de ocorrer em defeitos na estrutura do grafeno CVD. A partir da análise da superfície da amostra cobalto(30s)/grafeno CVD/SiO₂/Si pelas técnicas KPFM e SCM, pode-se concluir, também, que os depósitos mais espessos de cobalto sofrem maior oxidação do que o material magnético depositado sobre regiões mais planas e livres de defeito do grafeno CVD, uma vez que estas estruturas “sintilam” mais na imagem KPFM e são mais escuras na imagem SCM.

7.4) CARACTERIZAÇÃO POR SPM DA AMOSTRA COBALTO(100s)/GRAFENO CVD/SiO₂/Si

Serão discutidas, neste último tópico do trabalho, as caracterizações morfológicas e elétricas da superfície da amostra de cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO₂/Si. Como em todos os casos anteriores (para 10, 20 e 30s de eletrodepósito potencioestático de cobalto), as análises foram realizadas em 3 regiões diferentes, cada uma de 10μm x 10μm, da superfície da referida amostra. Os resultados obtidos para as três regiões foram semelhantes e, por isso, somente uma delas foi escolhida para ser discutida nesta última etapa do trabalho. Nas figuras 7.13(a), 7.13(b) e 7.13(c) têm-se as ilustrações da morfologia da superfície da amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO₂/Si em duas dimensões, em perfil lateral e em três dimensões, respectivamente, enquanto que nas figuras 7.14 e 7.15 têm-se as ilustrações da caracterização elétrica da superfície da mesma amostra, mas obtidas por KPFM e por SCM, respectivamente.

Observando-se a figura 7.13(a) e 7.13(c), nota-se claramente que as ranhuras e corrugações perceptíveis nas análises dos eletrodepósitos de cobalto de 10, 20 e 30s não são mais visualizadas. Também não são mais perceptíveis as depressões que eram facilmente verificadas na figura 7.9, quando da ocorrência do eletrodepósito de 30s. Tais estruturas não são mais visualizadas devido à maior espessura dos eletrodepósitos de cobalto quando comparada com a espessura das nanoestruturas crescidas sobre o grafeno nos depósitos mais curtos descritos anteriormente. Pode-se verificar, também neste caso, que toda a área de 10μm x 10μm analisada encontra-se recoberta por cobalto e que, mesmo assim, ainda existem regiões preferenciais para a ocorrência dos eletrodepósitos, sendo as regiões assinaladas por círculos brancos as com maiores concentrações de cobalto sobre a superfície da amostra. Na figura 7.13(b) tem-se a ilustração do perfil da morfologia da amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, sobre a linha 1, entre os pontos A e B.

Nas figuras 7.14(a) e 7.14(c) são apresentados os mapeamentos de potencial elétrico superficial da amostra com 100s de eletrodepósito de cobalto sobre o grafeno, em duas e três dimensões, respectivamente. O que pode ser verificado, de um modo geral, que as regiões com maior concentração de cobalto apresentam maior potencial elétrico do que as regiões mais planas da superfície. Nota-se, também, que os grãos espalhados pela superfície da amostra apresentam um potencial maior. Tais situações podem ser explicadas pelo fato destas estruturas mais salientes apresentarem um grau de oxidação maior do que nas demais regiões da amostra, gerando um carregamento elétrico maior e aparentando serem mais condutoras.

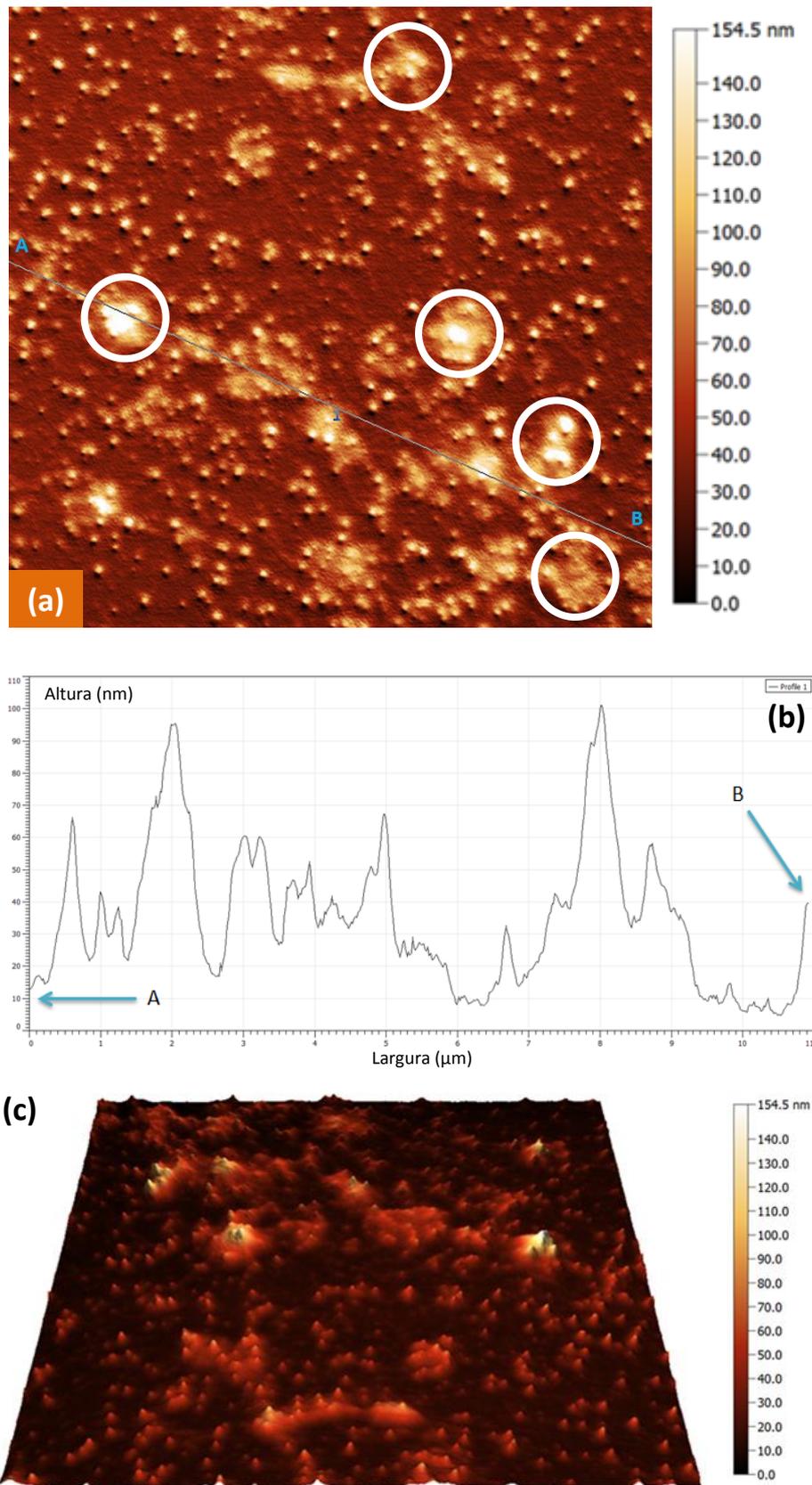


Figura 7.13. Amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica - modo não contato; (b) perfil topográfico de duas regiões da superfície da amostra; (c) morfologia ilustrada em 3D da amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO₂/Si.

Na figura 7.14(b) pode-se verificar o perfil do potencial elétrico da amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, sobre a linha 1, entre os pontos A e B. Em 7.15(a) e (c), tem-se as imagens adquiridas da superfície da amostra com 100s de eletrodeposição de cobalto através da técnica SCM, em duas e três dimensões, respectivamente. Na figura 7.15(b) é apresentado o perfil da superfície da amostra em questão, obtida pela técnica SCM, sobre a linha 1 e entre os pontos A e B. Por ser uma técnica complementar à técnica KPFM, a imagem obtida por SCM indica que, de fato, as saliências de cobalto identificadas na figura 7.13 apresentam um comportamento mais dielétrico do que as estruturas mais planas, uma vez que quanto mais isolante for o material, mais escura tende a ser a tonalidade da imagem SCM.

O fato destas saliências serem mais isolantes, provavelmente por encontrarem-se na forma de óxido de cobalto, não indica que as demais estruturas eletrodepositadas e que estejam na superfície da amostra não estejam oxidadas. Podem estar, mas num grau menor do que nas regiões citadas anteriormente. Neste caso, assim como no anterior (eletrodeposição de 30s), não foi possível a realização de uma análise complementar por XPS, mas a análise magnética de uma amostra produzida nas mesmas condições desta, foi feita.

Das análises magnéticas, pode-se concluir que a quantidade de material magnético crescida sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si em 100s de depósito potencioestático é grande o suficiente para que o material apresente característica ferromagnética e um campo coercivo da ordem de 390 Oe. Logo, a quantidade de óxido de cobalto gerado na superfície da amostra é muito menor do que a quantidade de cobalto metálico crescido durante o processo de eletrodeposição. A caracterização magnética pode ser verificada no capítulo 6 deste trabalho, nas figuras 6.2, 6.4 e 6.6.

Conclui-se, através das análises morfológicas e elétricas da superfície da amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, que os resultados obtidos estão em conformidade com os obtidos das análises magnéticas, adquiridas em amostras produzidas nas mesmas condições da analisada neste tópico do trabalho. Através das técnicas utilizadas, pode-se concluir que para um depósito potencioestático de 100s de cobalto, a superfície da amostra fica quase totalmente recoberta pelo material magnético. Das análises magnéticas, conclui-se que a quantidade de cobalto depositada já encontra-se em estado ferromagnético e não antiferromagnético. Nota-se, também, que o crescimento do cobalto ocorre preferencialmente em algumas regiões, indicada por círculos brancos na figura 7.13(a). A partir das análises da superfície da amostra por KPFM e SCM, concluiu-se, que os grãos mais salientes de cobalto podem estar sofrendo maior oxidação do que o material magnético depositado sobre as demais regiões da amostra.

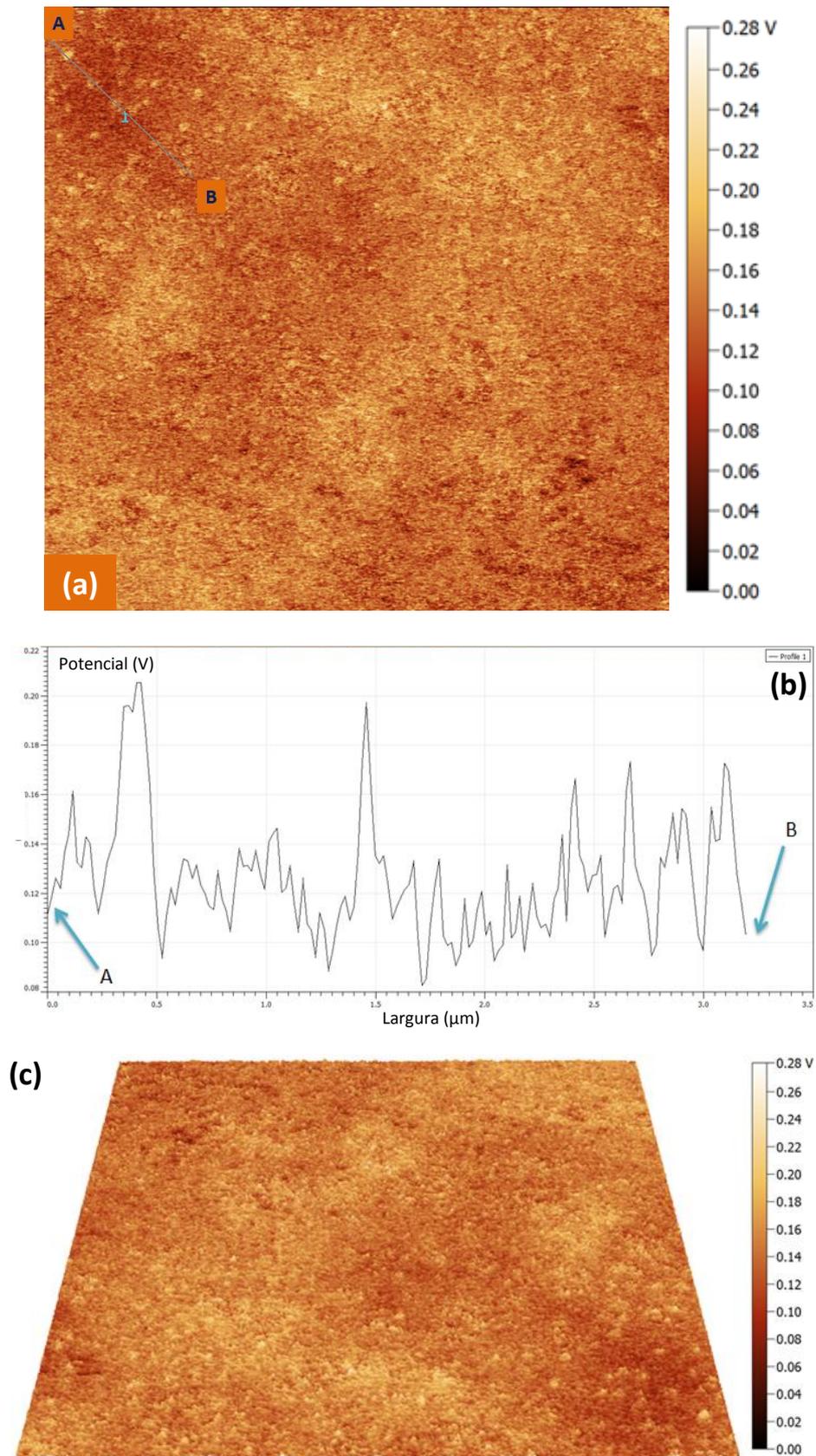


Figura 7.14. Análise KPFM da superfície da amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: **(a)** mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 2D); **(b)** perfil do potencial elétrico sobre entre os pontos A e B; **(c)** mapeamento do potencial elétrico superficial (imagem 3D).

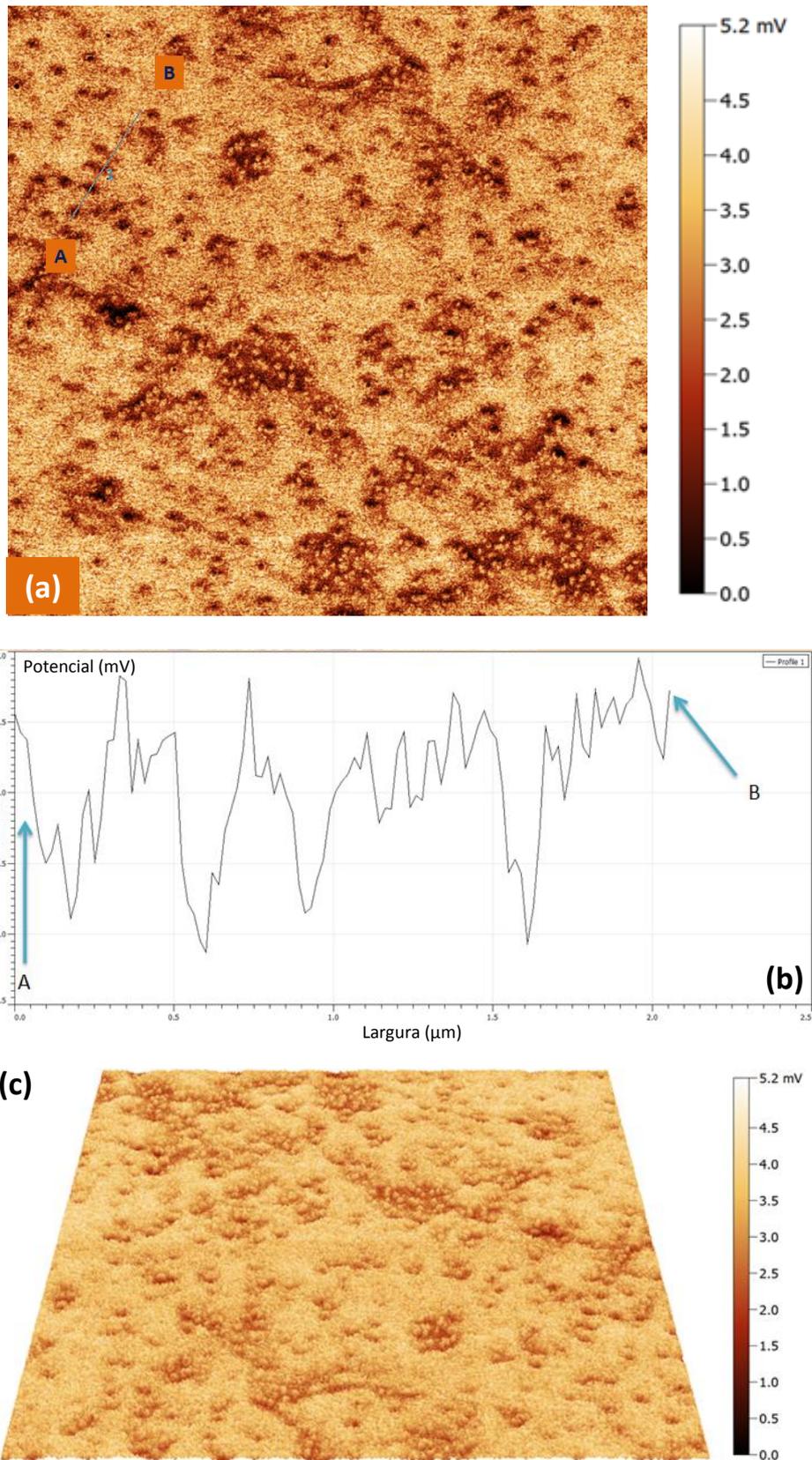


Figura 7.15. Análise SCM da superfície da amostra cobalto(20s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: (a) mapeamento elétrico superficial (imagem 2D); (b) perfil entre os pontos A e B; (c) mapeamento elétrico superficial (imagem 3D).

A figura 7.16 permite a realização de uma comparação direta entre as imagens obtidas da superfície da amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO₂/Si, por microscopia de força atômica nos modos não-contato (em (a)), KPFM (em (b)) e SCM (em (c)).

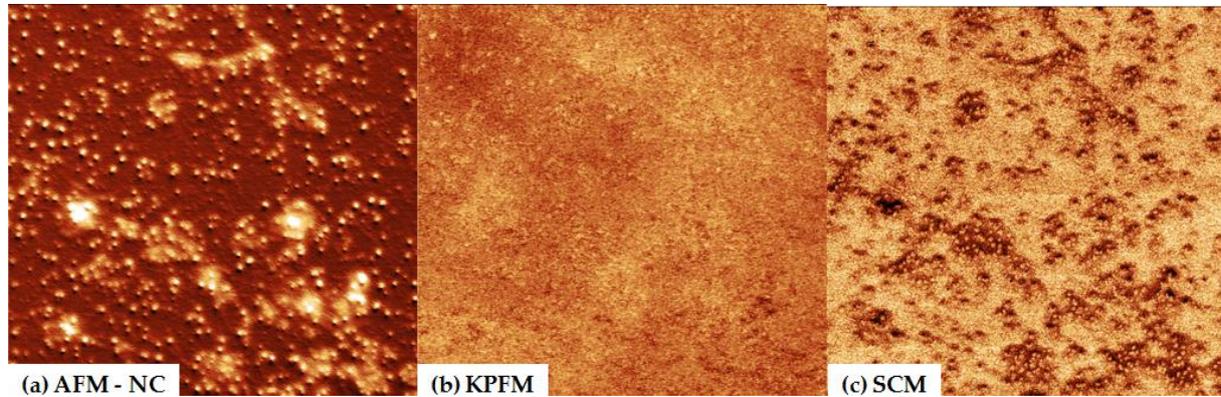


Figura 7.16. Amostra cobalto(100s)/grafeno CVD/SiO₂/Si: (a) morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica no modo não contato; (b) mapeamento do potencial elétrico superficial obtido pela técnica KPFM; (c) mapeamento elétrico superficial obtido pela técnica SCM.

Capítulo 8

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste capítulo serão relatadas as conclusões da pesquisa de doutorado, bem como as perspectivas de atividades futuras decorrentes das novas frentes de trabalho abertas como consequência dos resultados obtidos e nos capítulos anteriores discutidos.

8.1) CONCLUSÕES

Dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, pode-se concluir que o cobalto foi eletrodepositado potenciostaticamente sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si com sucesso, em diferentes intervalos de tempo, utilizando-se uma solução aquosa 5mM de CoSO₄ com pH \approx 3,5. Durante os procedimentos de eletrodeposição, análises magnéticas *in-situ* das amostras foram realizadas utilizando-se um magnetômetro de gradiente de força alternado (AGFM), em que uma célula de eletrodeposição foi acoplada entre os polos de um eletroímã.

Os resultados das análises magnéticas *in-situ* indicaram que os eletrodepósitos de cobalto ocorridos em intervalos de tempo inferiores a 20 segundos, aproximadamente, para o caso em que o potencial de deposição foi de -1,06V, não apresentavam comportamento ferromagnético, mas sim antiferromagnético, enquanto que os eletrodepósitos ocorridos em intervalos de tempo acima dos 20 segundos, apresentavam comportamento ferromagnético. Nesse último, os sinais elétricos proporcionais à magnetização de saturação e à magnetização remanente aumentaram com o aumento no tempo de deposição de cobalto, enquanto que o campo coercivo basicamente decresceu, neste caso, uma vez que o aumento na quantidade de material magnético depositado tende a tornar a amostra ferromagnética.

Uma análise mais detalhada dos primeiros 28 segundos de eletrodepósito de cobalto sobre o grafeno CVD foi realizada com o intuito de se verificar os possíveis motivos da mudança de comportamento antiferromagnético das amostras produzidas *in-situ*. Para tal, realizou-se uma análise do sinal elétrico proporcional à magnetização do cobalto eletrodepositado em função do tempo de deposição, adquirida em tempo real. O resultado indicou a formação de um “platô” na medida da magnetização entre 2 e 28 segundos, enquanto que após este tempo, o sinal da magnetização apresentava um comportamento praticamente linear de aumento com o aumento no tempo de depósito. Estes resultados

obtidos em tempo real, em adição às análises das curvas MxH obtidas *in-situ*, indicam a formação, em princípio, de dois materiais magnéticos diferentes. Um deles, o produzido por intermédio de eletrodepósitos em intervalos de tempo acima de 28 segundos e com comportamento ferromagnético, é o cobalto metálico. Para identificar-se o tipo de material magnético produzido por eletrodepósitos abaixo de 28 segundos, houve a necessidade da realização de uma análise elementar por XPS.

Os resultados do XPS, obtidos para 2 amostras de grafeno CVD/SiO₂/Si, uma com 10 segundos e outra com 20 segundos de deposição do material magnético e produzidas nas mesmas condições, foram analisadas e indicaram a formação de nanopartículas de Co₂O₃, de comportamento antiferromagnético. Também foi obtida, desta mesma técnica, que o número de contagens de óxido de cobalto obtida da amostra com 10 segundos de depósito foi menor do que o número de contagens obtidas da amostra de 20s, indicando que a quantidade de nanopartículas de cobalto aumenta com o aumento no tempo de deposição, apesar do sinal proporcional à magnetização ser praticamente constante.

Das análises magnéticas *in-situ* e por XPS, pôde-se concluir que as primeiras nanopartículas de cobalto que eram depositadas sofriam oxidação pela própria presença do oxigênio existente previamente ao início do processo na própria estrutura do grafeno CVD além da contribuição do oxigênio oriundo do SiO₂, e não de moléculas ou íons de oxigênio na solução, pois todos os cuidados foram realizados para evitar esta fonte de oxigênio durante o processo de eletrodeposição. Os eletrodepósitos iam ocorrendo e, por consequência, cada vez mais nanopartículas iam sendo depositadas e, por consequência, oxidadas, provavelmente até que praticamente todo o oxigênio presente no substrato fosse exaurido. Este processo perdurou por 28 segundos e, após este tempo, o cobalto passou a ser eletrodepositado sobre o próprio óxido e como praticamente não há mais oxigênio disponível no substrato, o material magnético crescido passou a ser puramente metálico e de comportamento ferromagnético.

Após cada eletrodepósito *in-situ* realizado sobre o grafeno CVD/SiO₂/Si, ocorria sua dissolução para que se fosse investigado o valor da carga elétrica associada à quantidade de material magnético depositado. Após cada uma das dissoluções, uma curva MxH era adquirida e os resultados mostraram que, após o ciclo deposição/dissolução das amostras produzidas *in-situ* até 20 segundos, as curvas MxH apresentavam comportamento e valores de magnetização praticamente idênticos à curva MxH adquirida imediatamente após a eletrodeposição, indicando que o óxido de cobalto crescido não foi dissolvido. Já a quantidade de cobalto remanescente no substrato, após os processos de dissolução dos eletrodepósitos produzidos em intervalos de tempo superiores ao de 20 segundos, aumenta com o aumento do

intervalo de tempo de depósito, mas permanece com comportamento antiferromagnético, indicando a presença de cobalto na forma óxida, sugerindo que esta quantidade de óxido remanescente tende a um valor assintótico, indicando, novamente, que o processo de oxidação do cobalto está associado às interações químicas existentes entre o material magnético e a superfície do grafeno CVD. Também pode-se concluir que o cobalto na forma óxida, quando em associação ao grafeno CVD, é de difícil magnética e, portanto, de difícil dissolução.

Estas medidas precederam as caracterizações morfológicas e elétricas realizadas de maneira *ex-situ* em algumas amostras cobalto/grafeno CVD/SiO₂/Si, mais especificamente naquelas produzidas por eletrodepósitos potenciostáticos de 10, 20, 30 e 100 segundos. As caracterizações dos eletrodepósitos, obtidas por SPM, indicaram que as amostras produzidas em 10 e 20 segundos tiveram, na realidade, crescimento de nanopartículas de cobalto preferencialmente nas rugosidades e em regiões próximas a defeitos estruturais do grafeno CVD, que são regiões de potencial elétrico mais favoráveis ao início do procedimento de eletrodeposição. Este resultado corrobora com os obtidos por XPS em amostras semelhantes a estas, em que se obteve a indicação, pela intensidade no número de contagens relativas à quantidade de óxido de cobalto, que haveria o crescimento de nanopartículas sobre o grafeno CVD. Para os depósitos mais longos, pode-se perceber um crescimento de cobalto sobre a superfície do grafeno CVD de maneira não-homogênea e, posteriormente, algumas regiões com saliências de material magnético mais elevadas do que outras.

Com este trabalho, pode-se notar a importância das medições magnéticas realizadas de maneira *in-situ* nas amostras de cobalto/grafeno CVD/SiO₂/Si, que em adição às análises realizadas por XPS e por SPM, contribuíram largamente no auxílio à compreensão dos detalhes relativos ao mecanismo de eletrodeposição do cobalto sobre o grafeno CVD.

8.2) PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

* Refazer as análises realizadas neste trabalho, porém, fazendo-se um tratamento térmico em ultra alto vácuo, do substrato grafeno CVD/SiO₂/Si, uma vez que este tipo de tratamento deve reduzir a quantidade de rugosidades e de alguns defeitos estruturais do grafeno CVD. Desta atividade, seria possível fazer uma comparação entre os resultados obtidos utilizando-se um substrato com mais defeitos e um com menos defeitos, verificando-se possíveis alterações nos mecanismos de eletrodeposição em relação aos apresentados neste trabalho de doutorado;

* Fazer novas análises por XPS em amostras produzidas por eletrodeposição de cobalto em diferentes tempos, além dos dois (10 e 20s) que aqui foram realizados, apresentados e

discutidos, principalmente para tempos maiores de 28s. Com isso, poder-se-ia verificar, de maneira mais detalhada, quantos tipos de materiais são crescidos, de fato, num processo de eletrodeposição potencioestática de cobalto sobre grafeno CVD/SiO₂/Si, quando realizados em condições semelhantes;

* Encontrar procedimentos experimentais para que se possa remover, de maneira mais efetiva, grande parte do oxigênio aderido na superfície do grafeno CVD/SiO₂/Si, para, em seguida, refazer-se as análises de maneira semelhante às que foram feitas, para eletrodepósitos potencioestáticos de cobalto ou de outros tipos materiais magnéticos - **atividade já em fase de execução;**

* Produzir novas mostras por eletrodeposição de cobalto em diferentes tempos para serem caracterizadas por SPM, além das quatro amostras (10, 20, 30 e 100s) que aqui foram produzidas. Com isso, poder-se-ia verificar, de maneira mais detalhada, a evolução na morfologia dos eletrodepósitos de cobalto sobre grafeno CVD/SiO₂/Si, bem como a evolução do comportamento elétrico e magnético da superfície das amostras produzidas. Esta futura atividade passa, também, pela tentativa de se produzir amostras por eletrodeposição de cobalto ou outros tipos de materiais magnéticos sobre o grafeno CVD de maneira *in-situ*, no próprio microscópio de força atômica;

* Desenvolver novos materiais para fins de aplicação em spintrônica, a partir do controle da deposição de materiais magnéticos pelo processo eletroquímico, criando morfologias aderidas sobre o grafeno para conformar o comportamento da propagação de spin no interior do mesmo e com isto oferecer novas formas de manipulação das correntes de spin para o processamento de sinais.

Referências

- [1] Mc Henry, M.E., Laughlin, D.E.; Nanoscale Materials Development for Future Magnetic Applications. *Acta Materialia*. **2000**, 48, 223.
- [2] Switzer, J.A., Sheppard, K.G.; Thinking Really Small. *The Electrochemical Society Interface*. **1995**, 26.
- [3] Osaka, T., Homma, T.; Thin Films. *The Electrochemical Society Interface*. **1995**, 26
- [4] Mmanhabosco, T.M., *Eletrodeposição de Co sobre n-Si(100) e Caracterização dos Depósitos formados*. **2005**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [5] Bader, S., Smoke, D. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **1991**, 100(1/3), 440.
- [6] Alper, M., *Electrodeposition of Multilayered Nanostructures*. Berlin: Springer, **2002**.
- [7] Compton, R.G., Sanders, G.H.W. *Electrode Potentials*. New York: Oxford Science Publications, Zeneca, **1996**.
- [8] González, J.T.C. *Electrodeposición y Caracterización de Sistemas Magnéticos Nanoestructurados*. **2009**. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências: Química), Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [9] Rocha, A.S. *Magnetotransporte em Sistemas Nanoestruturados de Co/Cu*. **2006**. Tese de Doutorado (Doutorado em Física), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [10] Dorico, E. *Moldes de Alumina para Síntese de Nanofios Eletrodepositados*. **2010**. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [11] Rios-Reyes, C.H., Mendoza-Huizar, L.H., Rivera, M.; Electrochemical Kinetic Study about Cobalt Electrodeposition onto GCE and HOPG Substrates from Sulfate Sodium Solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*. **2010**, 14(4), 659.
- [12] Grujicic, D., Pesic, B.; Electrochemical and AFM Study of Cobalt Nucleation Mechanisms on Glassy Carbon from Ammonium Sulfate Solutions. *Electrochimica Acta*. **2004**, 49, 4719.
- [13] Myung, N., Ryu, K.H., Sumodjo, P.T.A.; NOBE, K.; Electrodeposition of Ni/Cu and Co/Cu Multilayers. *Electrochemical Society Proceedings*, **1998**, PV 97-27 (*Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling*), 270.
- [14] Rivera, M., Rios-Reyes, C.H., Mendoza-Huizar, L.H.; Morphological and Magnetic Properties of Cobalt Nanoclusters Electrodeposited onto HOPG. *Applied Surface Science*. **2008**, 255(5/1), 1754.

- [15] Gündel, A. *Estudo das Propriedades Magnéticas e Estruturais de filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni/Au(111) Produzidos por Eletrodeposição*. **2002**. Tese de Doutorado (Doutorado em Física), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [16] Borges, J.G. *Estudos do Comportamento Magnético de Filmes Finos Eletrodepositados que Apresentam Magnetização Perpendicular*. **2007**. Tese de Doutorado (Doutorado em Física), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [17] Mendoza-Huizar, L.H., Robles, J., Palomar-Pardavé, M.; Nucleation and Growth of Cobalt onto Different Substrates: Part II: The upd-opd Transition onto a Gold Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2003**, 545(27), 39.
- [18] Kabulska, F.; Electrodeposition of Cobalt on Gold during Voltammetric Cycling. *Journal of Applied Electrochemistry*. **2006**, 36(2), 131.
- [19] Cui, C.Q., Jiang, S.P., Tseung, A.C.C.; Electrodeposition of Cobalt from Aqueous Chloride Solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. **1990**, 37(11), 3418.
- [20] Bhuiyan, M.S., Taylor, B.J., Paranthaman, M., Thompson, J.R., Sin-M.S., Taylor, B.J., Paranthaman, M., Thompson, J.R., Sinclair, J.W.; Microstructure and Magnetic Properties of Electrodeposited Cobalt Films. *Journal of Materials Science*. **2008**, 43(5), 1644.
- [21] Bento, F.R., Mascaro, L.H.; Analysis of the Initial Stages of Electrocrystallization of Fe, Co and Fe-Co Alloys in Chloride Solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2002**, 3(4), 502.
- [22] Kinoshita, K.; *Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties*. New York: Wiley, **1988**.
- [23] Rios-Reyes, C.H., Granados-Neri, M., Mendoza-Huizar, L.H.; Kinetic Study of the Cobalt Electrodeposition onto Glassy Carbon Electrode from Ammonium Sulfate Solutions. *Química Nova*. **2009**, 32(9), 2382.
- [24] Chen, J.H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., Fuhrer, M.S.; Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*. **2008**, 3, 206.
- [25] Geim, A. K., Kim, P. Carbon Wonderland. *Scientific American*. **2008**, 298, 90.
- [26] Xu, C.; *et al.* Seed-Free Electrochemical Growth of ZnO Nanotube Arrays on Single-Layer Graphene. *Materials Letters*. **2012**, 72, 25.
- [27] So, H.-M., Mun, J.H., Bang, G.S., Kim, T.Y., Cho, B.J., Ahn, C.W.; Identifying and quantitating defects on CVD graphene layers. *Carbon Letters*. **2012**, 13(1), 56.
- [28] Fert, A., George, J.-M., Jaffres, H., Faini, G.; Spin Injection and Experimental Detection of Spin Accumulation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2002**, 35(19), 2443.
- [29] Martin, J.I. *et al.*; Ordered Magnetic Nanostructures: Fabrication and Properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2003**, 256, 449.

- [30] Sun, L. *et al.*; Tuning the Properties of Magnetic Nanowire. *IBM Journal of Research and Development*. **2005**, 49(1).
- [31] Lashmore, D.S., Dariel, M.P.; Electrodeposited Cu-Ni Textured Superlattices. *Journal of the Electrochemical Society*. **1988**, 135(5), 1218.
- [32] Alper, M. *et al.*; Growth and Characterization of Electrodeposited Cu/Cu-Ni-Co Alloy Superlattices. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **1993**, 126(1-3), 8.
- [33] Shwarzacher, W., Lashmore, D.S.; Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Films. *IEEE Transactions on Magnetics*. **1996**, 32(4), 3133.
- [34] Bard, A.J., Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, **2001**.
- [35] Southampton Electrochemical Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Southampton: Ellis Horwood Publishing, **2001**, p.443.
- [36] Silva, E.M.; *Estudo das Propriedades Magnéticas de Ligas Co-Ni obtidas por Eletrodeposição*. **2009**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [37] Helmholtz, H.L.F.V.; Studien uber Electriche Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemie*. **1879**, 7, 337.
- [38] Castro, A.M.C.; *Ligas de Fe-Cu Produzidas por Eletrodeposição*. **2007**. Dissertação (Mestrado em Física), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro.
- [39] Orináková, R. *et al.*; Influence of pH on the Electrolytic Deposition of Ni-Co Films. *Thin Solid Films*. **2008**, 516(10), 3045.
- [40] Munford, M.L.; *Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo n Monocristalino*. **1998**. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [41] Scharifker, B.; Hills, G.; Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation. *Electrochimica Acta*. **1983**, 28(7), 879.
- [42] Puipe, J.C.; Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating, *Journal of Applied Electrochemistry*. **1980**, 10(6), 775.
- [43] Sauer, G. *et al.*; Highly Ordered Monocrystalline Silver Nanowire Arrays. *Journal of Applied Physics*. **2002**, 91(5), 3243.
- [44] Castro Neto, A.H. *et al.*; The Electronic Properties of Graphene. *Reviews of Modern Physics*. **2009**, 81(1), 109.

- [45] Fonseca, J.M.; *Algumas Contribuições ao Estudo do Grafeno e dos Isolantes Topológicos*. **2012**. Tese de Doutorado (Doutorado em Física), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- [46] Barcelos, I.D.; *Crescimento de Grafeno por CVD em Folhas de Cobre*. **2011**. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [47] Lemme, M.C.; Current Status of Graphene Transistors. *Solid State Phenomena*, **2010**, 156-158, 499.
- [48] Sakurai, J.J.; *Modern Quantum Mechanics: Revised Edition*. Addison-Wesley Publishing Company, **1994**.
- [49] Wallace, P.R.; The Band Theory of Graphite. *Physical Review*. **1947**, 71(9), 622.
- [50] Reich, S., Maultzsch, J., Thomsen, C., Ordejón, P.; Tight-Binding Description of Graphene. *Physical Review B*. **2002**, 66(3), 035412.
- [51] Deacon, R.S., Chuang, K.-C., Nicholas, R.J., Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Cyclotron Resonance Study of the Electron and Hole Velocity in Graphene Monolayers. *Physical Review B*. **2007**, 76(8), 081406(R).
- [52] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S.V., Firsov, A.A.; Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*. **2005**, 438, 197.
- [53] Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H.L., Kim, P.; Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature*. **2005**, 438, 201.
- [54] Ashcroft, N.W., Mermin, N.D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, **1976**.
- [55] Jiang, Z., Henriksen, E.A., Tung, L.C., Wang, Y.-J., Schwartz, M.E., Han, M.Y., Kim, P., Stormer, H.L.; Infrared Spectroscopy of Landau Levels of Graphene. *Physical Review Letters*. **2007**, 98(19), 197403.
- [56] Hobson, J.P., Nierenberg, N.A.; The Statistics of a Two-Dimensional, Hexagonal Net. *Physical Review*. **1953**, 89(3), 662.
- [57] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A.; Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*. **2004**, 306, 666.
- [58] Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V., Geim, A.K.; Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America – PNAS*. **2005**, 102(30), 10451.
- [59] Geim, A. K., Novoselov, K.S.; The Rise of Graphene. *Nature Materials*. **2007**, 6, 183.
- [60] Geim, A.K. Graphene: Status and Prospects. *Science*. **2009**, 324(5934), 1530.

- [61] Elias, D.C.; *Estudo das propriedades de transporte elétrico de grafeno e de grafeno hidrogenado*. 2009. Tese de Doutorado (Doutorado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [62] Sá, T. G. M.; *Crescimento de “Multicamadas” de Grafeno Epitaxial em Substratos de SiC à Pressão Atmosférica*. 2011. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [63] Wu, Z., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., Cheng, H.; Synthesis of High-Quality Graphene with a Pre-Determined Number of Layers. *Carbon*. 2009, 47, 493.
- [64] Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E.; Production, Properties and Potential of Graphene. *Carbon*. 2010, 48(8), 2127.
- [65] Allen, M., Tung, V., Kaner, R.; Honeycomb Carbon: a Review of Graphene. *Chemical Reviews*. 2009, 110(1), 132.
- [66] Tedesco, J., Jernigan, G., Culbertson, J., Hite, J., Yang, Y., Daniels, K., Myers-Ward, R., Eddy Jr., C., Robinson, J., Trumbull, K. *et al.*; Morphology Characterization of Argon-Mediated Epitaxial Graphene on C-face SiC. *Applied Physics Letters*. 2010, 96, 222103.
- [67] Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A., Conrad, E., First, P., De Heer, W.; Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004, 108(52), 19912.
- [68] Emtsev, K., Bostwick, A. Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. *et al.*; Towards Wafer-Size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide. *Nature Materials*. 2009, 8(3), 203.
- [69] Cooper, D.R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Majlis, N., Massicotte, M., Vandsburger, L., Whiteway, E., Yu, V.; Experimental Review of Graphene. *Cond-Mat.Mes-Hall*, 2011, p.1-50.
- [70] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L, Ruoff, R.S.; Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*. 2009, 324, 1312.
- [71] Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y.P., Pei, S.-S. Graphene Segregated on Ni Surfaces and Transferred to Insulators. *Applied Physics Letters*. 2008, 93(11), 113103.
- [72] Li, X.S., Magnuson, C.W., Venugopal, A., An, J.H., Suk, J.W., Han, B.Y., Borysiak, M., Cai, W.W., Velamakanni, A., Zhu, Y.W., Fu, L.F., Vogel, E.M. *et al.*; Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process. *Nano Letters*. 2010, 10(11), 4328.
- [73] Zhang, Y., Zhang, L., Zhou, C.; Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research*. 2013, 46(10), 2329.

- [74] Sutter, P.W., Flege, J.-I., Sutter, E.A.; Epitaxial Graphene on Ruthenium. *Nature Materials*. **2008**, 7, 406.
- [75] Coraux, J., N'Diaye, A.T., Busse, C., Michely, T.; Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Letters*. **2008**, 8, 565.
- [76] Sutter, P., Sadowski, J.T., Sutter, E.; Graphene on Pt(111): Growth and Substrate Interaction. *Physical Review B*. **2009**, 80, 245411.
- [77] Varykhalov, A., Rader, O.; Graphene Grown on Co(0001) Films and Islands: Electronic Structure and Its Precise Magnetization Dependence. *Physical Review B*. **2009**, 80, 035437.
- [78] Wang, S.M., Pei, Y.H., Wang, X., Wang, H., Meng, Q.N., Tian, H.W., Zheng, X.L., Zheng, W.T., Liu, Y.C.; Synthesis of Graphene on a Polycrystalline Co Film by Radiofrequency Plasma-enhanced Chemical Vapour Deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2010**, 43, 455402.
- [79] Kwon, S.Y., Ciobanu, C.V., Petrova, V., Shenoy, V.B., Bareno, J., Gambin, V., Petrov, I.; Kodambaka, S.; Growth of Semiconducting Graphene on Palladium. *Nano Letters*. **2009**, 9, 3985.
- [80] Miniussi, E., Pozzo, M., Baraldi, A., Vesselli, E., Zhan, R.R., Comelli, G., Montes, T.O., Nino, M.A., Locatelli, A., Lizzit, S., Alfe, D.; Thermal Stability of Corrugated Epitaxial Graphene Grown on Re(0001). *Physical Review Letters*. **2011**, 106.
- [81] Mattevi, C., Kim, H., Chhowalla, M.; A Review of Chemical Vapour Deposition of Graphene on Copper. *Journal of Materials Chemistry*. **2011**, 21, 3324.
- [82] Zijlstra, H.; A Vibrating Reed Magnetometer for Microscopic Particles. *Review on Scientific Instruments*. **1970**, 41(8), 1241.
- [83] Flanders, P.J. An Alternating-Gradient Magnetometer. *Journal of Applied Physics*. **1998**, 63(8), 3940.
- [84] Dias, T.; *Controle de Fase do Exchange Bias em Filmes de Co/IrMn/Cu/Co*. **2010**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [85] Cagnon, L., Devolder, L., Cortes, R., Morrone, A., Schmidt, J.E., Chappert, C., Allongue, P.; Enhanced Interface Perpendicular Magnetic Anisotropy in Electrodeposited Co/Au(111) Layers. *Physical Review B*. **2001**, 63(10), 104419.
- [86] Gündel, A., Morrone, A., Schmidt, J.E., Cagnon, L., Allongue, P.; Magnetic Properties of Electrodeposited Fe/Au(111) Layers: In situ AGFM Measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2001**, 226, 1616.
- [87] Gündel, A., Cagnon, L., Gomes, C., Morrone, A., Schmidt, J.E., Allongue, P.; In-situ Magnetic Measurements of Electrodeposited ultrathin Co, Ni and Fe/Au(111) Layers. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2001**, 3(16), 3330.

- [88] Cagnon, L., Gündel, A., Devolder, T., Morrone, A., Schmidt, J.E., Allongue, P.; Anion Effect in Co/Au(111) Electrodeposition: Structure and Magnetic Behavior. *Applied Surface Science*. **2000**, *164(1/4)*, 22.
- [89] Gündel, A., Chassaing, E., Schmidt, J.E.; In situ Magnetization Measurements of Cu/Co Multilayers during the Process of Electrodeposition. *Journal of Applied Physics*. **2001**, *90(10)*, 5257.
- [90] Faria, D.L.A.; *Entenda o que é Espectroscopia Raman*, disponível em http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf (acesso em 12/06/2016).
- [91] Ferrari, A.; Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Communications*. **2007**, *143*, 47.
- [92] Jia, X., Campos-Delgado, J., Terrones, M., Meunier, V., Dresselhaus, M.S.; Graphene Edges: a Review of their Fabrication and Characterization. *Nanoscale*. **2011**, *3(1)*, 86.
- [93] Holz, T.H.V.; *Síntese de Grafenos por HFCVD*. **2012**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de Aveiro, Aveiro.
- [94] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y.S.; Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. **2010**, *35*, 52.
- [95] Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., Cañado, L.G., Jorio, A., Saito, R.; Studying Disorder in Graphite-based Systems by Raman Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2007**, *9(11)*, 1276.
- [96] Ni, Z.H., Wang, Y.Y., Yu, T., Shen, Z.X.; Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene. *Nano Research*. **2008**, *1(4)*, 273.
- [97] Wang, Y.Y., Ni, Z.H., Yu, T., Shen, Z.X., Wang, H.M., Wu, Y.H., Chen, W., Wee, A.T.S. Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect. *Journal of Physical Chemistry C*. **2008**, *112(29)*, 10637.
- [98] Watts, J., Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley: New York, **2003**.
- [99] Czanderna, A.W.; *Methods of Surface Analysis*. Amsterdam: New York, **1975**.
- [100] Duke, P.; *Synchrotron Radiation*. Oxford Science Publications: New York, **2000**.
- [101] Paranzini, A.S. *Caracterização Superficial do aço inoxidável 316L Eletropolido via Técnica Eletroquímica de Reativação Potenciodinâmica*. **2005**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [102] Vickerman, J.C., Gilmore, I.S. *Surface Analysis*. John Wiley: New York, 2nd ed., **2009**.

- [103] González, A.C.N. *Nanofios semicondutores: análise de propriedades elétricas e estruturais por microscopia no modo Kelvin Probe*. **2008**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [104] Tassara, B.P. *Analizador de Amplitude e Fase*. **2009**. Monografia de Conclusão (Escola Politécnica - Departamento de Eletrônica e de Computação), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [105] Bruker AFM Probes; *Contact Mode AFM*, disponível em <http://blog.brukerafmprobes.com/guide-to-spm-and-afm-modes/contact-mode-afm/> (acesso em 12/06/2016).
- [106] Logrado, D.L.; *Microscopia de força atômica associada à espectrometria de massa na caracterização de sistemas protéicos*. **2009**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, Brasília.
- [107] Bruker AFM Probes; *Tapping Mode AFM*, disponível em <http://blog.brukerafmprobes.com/guide-to-spm-and-afm-modes/tapping-mode-afm/> (acesso em 12/06/2016).
- [108] Galembeck, F., Costa, C.A.R.; *Electric scanning probe techniques: Kelvin force microscopy and electric force microscopy*. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. New York: Dekker Encyclopedias. **2006**.
- [109] Rezende, C.A., Gouveia, R.F., da Silva, M.A., Galembeck, F. Detection of charge distributions in insulator surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2009**, 21, 263002.
- [110] Galembeck, F., Costa, C.A.R., Burgo, T.A.L., Bernardes, J.S., Gouveia, R.F.; *Microscopia de sondas: uma caixa de ferramentas da nanotecnologia*, disponível em <http://cienciaecultura.bvs.br/pdf/cic/v65n3/a13v65n3.pdf> (acesso em 12/06/2016).
- [111] Nonnenmacher, M., O'Boyle, M.P., Wickramasinghe, H.K.; Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, **1991**, 58, 2921.
- [112] Park Systems; Park XE7, disponível em http://www.parkafm.com/images/media/brochures/xe7/park_XE7_121514P16A.pdf (acesso em 12/06/2016).
- [113] Matey, J.R., Blanc, J.; Scanning capacitance microscopy. *Journal of Applied Physics*, **1985**, 57, 1437.
- [114] Kopanski, J.J.; *Scanning Capacitance Microscopy for Electrical Characterization of Semiconductors and Dielectrics*. In Scanning Probe Microscopy; Springer, **2007**, p.88-112
- [115] Graphenea®; *Monolayer Graphene on SiO₂/Si (4" Wafer)*, disponível em <http://www.graphenea.com/products/monolayer-graphene-on-sio2-si-4-wafer> (acesso em 12/06/2016).
- [116] Ferrari, A.C. *et.al.*; Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*. **2006**, 97(18), 187401.

- [117] RRUFF Project; *Silicon R050145*, disponível em <http://rruff.info/si/display=default/R050145> (acesso em 12/06/2016).
- [118] Bom, N.M. *et.al.*; Synergistic effect of H₂O and O₂ on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0001) via thermal treatments. *Carbon*. **2014**, 78, 298.
- [119] Srivastava, A., Galande, C., Ci, L., Song, L., Rai, C., Jariwala, D., Kelly, K.F., Ajayan, P.M.; Novel Liquid Precursor-Based Facile Synthesis of Large-Area Continuous, Single and Few-Layer Graphene Films. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(11), 3457.
- [120] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Ri Kim, H., Song, Y.I., Kim, Y.-J., Kim, K.S., Ozyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B.H., Iijima, S.; Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8), 574.
- [121] Cullity, B.D., Graham, C.D.; *Introduction to Magnetic Materials*. New Jersey: John Willey & Sons, 2nd ed., **2009**.
- [122] Ryu, S., Liu, L., Berciaud, S., Yu, Y.-J., Liu, H., Kim, P., Flynn, G.W., Brus, L.E.; Atmospheric Oxygen Binding and Hole Doping in Deformed Graphene on a SiO₂ Substrate. *Nano Letters*. **2010**, 10, 4944.
- [123] The International Centre for Diffraction Data.; *Ficha PDF 85-1326*, disponível em: <http://www.icdd.com/>, restrito (acesso em 12/06/2016).
- [124] Pirkle1, A., Chan, J., Venugopal, A., Hinojos, D., Magnuson, C.W., McDonnell, S., Colombo, L., Vogel, E.M., Ruoff, R.S., Wallace, R.M.; The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂. *Applied Physics Letters*. **2011**, 99, 122108.
- [125] Yang, J., Liu, H., Martens, W.N., Frost, R.L.; Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. *Journal of Physical Chemistry*. **2010**, 114(1), 111.
- [126] Hassel, M., Freund, H.-J.; High Resolution XPS Study of a Thin CoO(111) Film Grown on Co(0001). *Surface Science Spectra*. **1998**, 4(3), 273.
- [127] Petitto, S.C., Marsh, E.M., Carson, G.A., Langell, M.A.; Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(100), Co₃O₄(110), and Co₃O₄(111) with oxygen and water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2008**, 281(1–2), 49.
- [128] Lee, J.-M., Kim, J.W., Lim, J.S., Kim, T.J., Kim, S.D., Park, S.-J., Lee, Y.-S.; X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Cobalt Supported Multi-walled Carbon Nanotubes Prepared by Different Precursors. *Carbon Science*. **2007**, 8(2), 120.