

ESTUDO DE ÓXIDO DE GRAFENO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ELETROSTÁTICA

Fabiana de Matos Carvalho; Rocicler Oliveira Holanda; Francisco Carlos Carneiro Soares Salomão

*Universidade Estadual do Ceará – Faculdade de Filosofia Dom Aureliano Matos – FAFIDAM,
fabiana.matos@aluno.uece.br*

*Universidade Estadual do Ceará - Faculdade de Educação, Ciências e Letras de Iguatu – FECLI,
rocicler.holanda@uece.br*

*Universidade Estadual do Ceará – Faculdade de Filosofia Dom Aureliano Matos – FAFIDAM,
carlos.salomao@uece.br*

Introdução

Após a descoberta do grafeno e seus derivados, como o óxido de grafeno (OG), que apresentam propriedades físicas e químicas notáveis, que se tornam materiais altamente promissores no desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações em dispositivos eletrônicos e super capacitores, vários estudos foram realizados em torno de suas propriedades elétricas [1 - 3]. Embora as propriedades elétricas do óxido de grafeno tenham sido intensamente estudadas, o mesmo cuidado não foi dado para uma densidade de carga superficial no Óxido de grafeno. De fato, a carga superficial no óxido de grafeno depende do nível de oxidação na superfície, uma vez que os grupos radicais de oxidação são responsáveis pela presença de carga na folha de grafeno oxidado e esta pode variar para diferentes amostras e diferentes técnicas de preparação de amostras. Trabalhos recentes revelam que a microscopia de força eletrostática (EFM) é uma técnica adequada para investigar a densidade de carga em escala nanométrica [4 - 6]. Neste trabalho, vamos investigar esta propriedade, utilizamos o EFM, para determinar a natureza da carga e avaliar a densidade de carga superficial do óxido de grafeno monocamada comercial, que tem um nível de oxidação de 10%.

Metodologia

A amostra comercial de óxido de grafeno foi obtida da *Cheap Tubes Inc.* e dispersa em água desionizada por banho ultra-sônico durante 45 minutos e goteada em um substrato de grafite altamente orientado piroliticamente (HOPG – Highly Oriented Pyrolytically Graphite). O EFM foi obtido em modo não contato com um sistema Asylum MFP-3D BIO. As medidas foram obtidas em ar e com sondas de AFM cobertas de platina / irídio com constante de força nominal $k = 2,8 \text{ N / m}$ e a frequência nominal $f_0 = 75 \text{ kHz}$. O raio típico dessas pontas é de cerca de 20 nm. A polarização de

1V foi aplicada na condução de sondas AFM durante o modo “lift”. A elevação foi aumentado sucessivamente de 10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm, 60 nm e 70 nm nesta sequência. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Microscopia Avançada do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a topografia AFM e a medida EFM de OG no HOPG obtida em um elevação de 40nm. A topografia mostra que a altura da monocamada de OG é de 0,8 nm. O mapa EFM mostra a variação do sinal de frequência apenas quando a ponta AFM está varrendo sobre o OG.

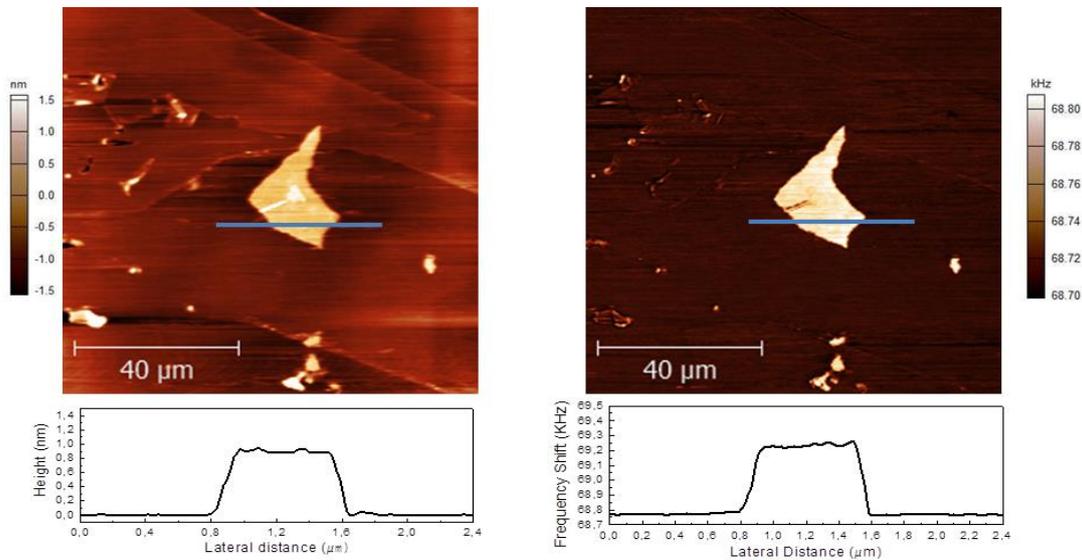


Figura 1: Imagem (a) AFM e (b) EFM de óxido de grafeno. (c) medida de topografia AFM e (d) medida EFM da linha azul

O sinal elétrico do EFM pode ser expresso como [7]:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \left[\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) V^2 + \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{2C}{z^3} \right) V + \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^3} \right] \quad (1)$$

onde f_0 e k são a frequência de oscilação livre e a constante de mola da ponta AFM, respectivamente, C é uma capacitância do sistema ponta- amostra-substrato, q é uma carga presente na superfície da amostra e V é um tensão da ponta. A Figura 2 (a) mostra a seqüência de imagens

EFM a uma altura de elevação de 40 nm, variando a tensão da ponta de -3V até + 3V. Podemos notar que, quando a tensão da ponta é igual a zero, o sinal elétrico não é nulo e há um contraste suave no mapa EFM, indicando presença de carga sobre a superfície do óxido de grafeno [7 - 9]. A ausência de inversão contraste com a inversão da tensão indica a ausência de carga presa entre OG e HOPG [10 - 12]. Para investigar a natureza da carga sobre a superfície OG, fizemos um ajuste de mudança de frequência experimental com uma expressão teórica (equação 1) mostrada na figura 2 (c). De acordo com a equação 1, o deslocamento do centro da parábola à direita indica que a natureza da carga sobre a superfície OG é negativa.

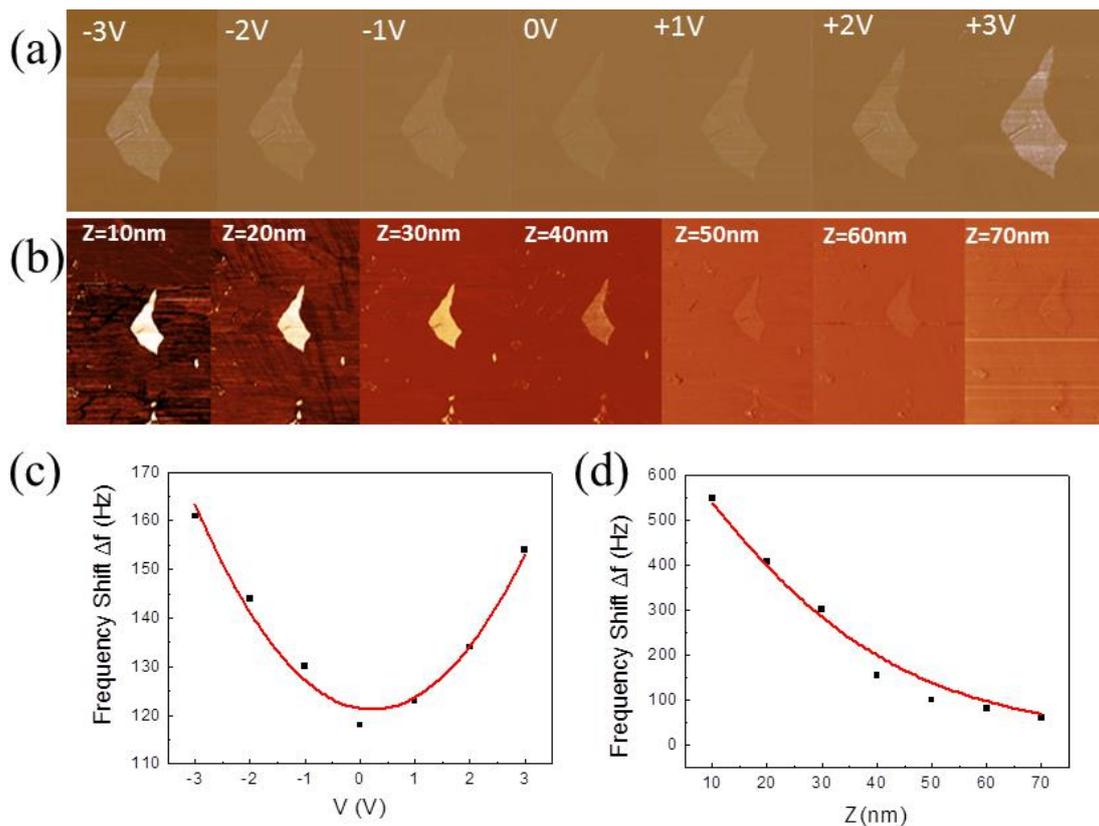


Figura 2: (a) A seqüência de imagens EFM a uma altura de elevação de 40 nm variando a tensão da ponta de -3V a + 3V. (b) A seqüência de imagens EFM com uma tensão na ponta de + 1V, variando de altura de elevação de 10nm para 70nm. (c) Gráfico da variação da frequência experimental com a variação da tensão na ponta de -3V a + 3V, correspondendo a uma altura de elevação de 40 nm. O melhor ajuste (linha vermelha) descrito na equação 1. (d) Gráfico da variação de frequência experimental com a variação da altura de elevação de 10nm a 70nm, correspondendo a uma tensão na ponta de + 1V. O melhor ajuste (linha vermelha) descrito na equação 4.

No entanto, em outra abordagem, podemos determinar a densidade de carga na superfície OG. Assim, a densidade da carga superficial pode ser escrita, em termos de mudança de frequência na EFM como [6]:

$$\sigma = \left[\frac{2k\varepsilon_0}{\pi a} \frac{\Delta f}{f_0} \frac{1}{g(z/R)} \right]^{1/2} \quad (2)$$

onde $g(z/R)$ pode ser expresso como:

$$g(z/R) = \frac{4}{(R/z) \{1 + (z/R)^2\}^{1/2}} - \frac{1 + 2(z/R)^2}{(R/z) \{1 + (z/R)^2\}^{3/2}} - 2 \quad (3)$$

onde R é um raio de disco circular (superfície GO carregada), z é a altura de elevação e a é um raio de propina. Então podemos expressar Δf como:

$$\Delta f = M \cdot g(z/R) \quad (4)$$

Onde M é:

$$M = \pi \sigma^2 a f_0 / 2k\varepsilon_0 \quad (5)$$

Para determinar a densidade de carga da monocamada OG, adquirimos as medidas que variam a altura de elevação de 10 nm a 70 nm (figura 2b), mantendo uma tensão de + 1V. Estes resultados experimentais foram ajustados com a expressão teórica (equação 4). A Figura 2 (d) mostra o gráfico de resultados experimentais para Δf variando z correspondente a uma polarização de ponta de + 1V e o melhor ajuste descrito na equação 4, assumimos M e R como parâmetro de ajuste. O melhor ajuste foi obtido para $R = 65$ nm e $M = - 348383$. Usamos esse valor de M para determinar a densidade de carga de $64,8$ uC / cm². Usamos $a = 20$ nm, $f_0 = 68705,34$ Hz, $k = 2,8$ N / m e $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ C / V. m.

Conclusões

Em conclusão, utilizamos medidas de microscopia de força eletrostática no ar combinadas com duas abordagens diferentes para análise de sinal elétrico. Através de análises de mudança de frequência Δf como função da tensão na ponta V , determinamos a natureza da carga e as análises de mudança de frequência Δf como função da altura de elevação z determinamos a densidade de carga

de uma superfície de óxido de grafeno monocamada. Os resultados fornecem uma densidade de carga negativa de $64,8 \mu\text{C} / \text{cm}^2$.

Referências Bibliográficas

- [1] BALANDIN A. A, GHOSH S, BAO W, CALIZO I, TEWELDEBRHAN D, MIAO F, LAU CN. **Superior thermal conductivity of single-layer graphene.** Nano Letters. 2008(3) 902-7.
- [2] LINA MA, HAIJUN NIU, JIWEI CAI, PING ZHAO, CHENG WANG, XUDUO BAI, YONGFU LIAN, WEN WANG. **Photoelectrochemical and electrochromic properties of polyimide/graphene oxide composites.** Carbon 67 (2014) 488 – 499.
- [3] DAYONG GUI, CHUNLIANG LIU, FENGYING CHEN, JIANHONG LIU. **Preparation of polyaniline/graphene oxide nanocomposite for the application of supercapacitor.** Applied Surface Science 307 (2014) 172–177.
- [4] TODD D. KRAUSS, STEPHEN O'BRIEN, AND LOUIS E. BRUS. **Charge and Photoionization Properties of Single Semiconductor Nanocrystals.** Journal Physics Chemistry B (2001) 105, 1725-1733.
- [5] HUIWEN DU, DENGHUA LI, YIBING WANG, CHENXUAN WANG, DONGDONG ZHANG, YAN-LIAN YANG, AND CHEN WANG. **Determination of the Surface Charge Density and Temperature Dependence of Purple Membrane by Electric Force Microscopy.** Journal Physics Chemistry B (2013) 117, 9895–9899
- [6] RAVI GAIKWAD, AHARNISH HANDE, SIDDHARTHA DAS, SUSHANTA K. MITRA, AND THOMAS THUNDAT. **Determination of Charge on Asphaltene Nanoaggregates in Air Using Electrostatic Force Microscopy.** Langmuir (2015) 31, 679–684.

- [7] PAUL GIRARD. **Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors.** Nanotechnology. (2001) 12, 485–490.
- [8] X.H. QIU, G.C. QI, Y.L. YANG, C. Wang. **Electrostatic characteristics of nanostructures investigated using electric force microscopy.** Journal of Solid State Chemistry (2008) 181, 1670–1677.
- [9] MAURO LUCCHESI, GIULIA PRIVITERA, MASSIMILIANO LABARDI, DANIELE PREVOSTO, SIMONE CAPACCIOLI ET AL. **Electrostatic force microscopy and potentiometry of realistic nanostructured Systems.** Journal of Applied Physics (2009) 105.
- [10] S. D. TZENG AND S. GWO. **Charge trapping properties at silicon nitride/silicon oxide interface studied by variable-temperature electrostatic force microscopy.** Journal of Applied Physics (2006) 100, 023711
- [11] G. H. BUH, H. J. CHUNG, AND Y. KUK. **Real-time evolution of trapped charge in a SiO₂ layer: An electrostatic force microscopy study.** Applied Physics Letters. (2001) 79, 13 - 24.
- [12] F. MARCHI, R. DIANOUX, H.J.H. SMILDE, P. MUR, F. COMIN, J. CHEVRIER. **Characterization of trapped electric charge carriers behavior at nanometer scale by electrostatic force microscopy.** Journal of Electrostatics (2008) 66, 538–547.