Universidade Federal de Ouro Preto

Programa de Pós-Graduação em Ciências
Física de Materiais

Dissertação

Caracterização de Nanoestruturas de Sulfeto de Chumbo por Microscopia de Varredura por Sonda

Felipe Rafael Gomes Beato

Ouro Preto 2020

UFOP

Felipe Rafael Gomes Beato

Caracterização de Nanoestruturas de Sulfeto de Chumbo por Microscopia de Varredura por Sonda

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciências – FIMAT, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências – Física de Materiais.

Orientador (a): Ana Paula Moreira Barboza

Coorientador (a): Mariana de Castro Prado

Dezembro 2020

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

B369c Beato, Felipe Rafael Gomes.
Caracterização de nanoestruturas de sulfeto de chumbo por microscopia de varredura por sonda. [manuscrito] / Felipe Rafael Gomes Beato. - 2020.
57 f.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Moreira Barboza.
Coorientadora: Profa. Dra. Mariana de Castro Prado.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciencias.
Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Ciência dos materiais. 2. Nanomateriais. 3. Nanoestrutura. 4. Galena. I. Barboza, Ana Paula Moreira. II. Prado, Mariana de Castro. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 620.3

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS E BIOLOGICAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

Felipe Rafael Gomes Beato

Caracterização de Nanoestruturas de Sulfeto de Chumbo por Microscopia de Varredura por Sonda

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências

Aprovada em 09 de dezembro de 2020.

Membros da banca

Profa. Dra. Ana Paula Moreira Barboza - - Orientadora (Universidade Federal de Ouro Preto)
Profa. Dra. - Elisângela Silva Pinto - (Instituto Federal de Minas Gerais - Campus Ouro Preto)
Profa. Dra. Ive Silvestre de Almeida - (Universidade Federal de Ouro Preto)

Ana Paula Moreira Barboza, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 04/03/2021

Documento assinado eletronicamente por **Mariana Cristina Moreira Souza**, **ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO**, em 04/03/2021, às 17:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Hermano Endlich Schneider Velten**, **COORDENADOR(A) DE CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS - FÍSICA DE MATERIAIS**, em 14/06/2021, às 16:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Ive Silvestre de Almeida**, **PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 14/06/2021, às 16:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0 , informando o código verificador **0142710** e o código CRC **C3A300DC**.

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000
Telefone: 3135591667 - www.ufop.br

Agradecimentos

Sempre a Deus por ter me dado força nos momentos mais difíceis.

A minha orientadora e amiga Profa. Dra. Ana Paula, pelo incentivo, acompanhamento e orientação, dispondo de seu tempo para meu crescimento profissional, me ensinando a técnica de Microscopia de Varredura por Sonda. Pelos conselhos, pela paciência e confiança em mim, sempre acreditando no meu potencial profissional, e que repetiu um bocado, até eu entender, que não é desenho, nem foto e, sim, uma imagem.

A minha coorientadora e amiga Prof.(a) Dr.(a) Mariana, por ter disponibilizado tempo para me moldar nesse caminho de pesquisa, pelo incentivo e tranquilidade ao mostrar detalhes na técnica de Microscopia de Varredura por Sonda. Se tivesse que resumir diria que tenho orgulho por ter sido treinado por vocês.

Ao departamento de Física, ao programa de pós-graduação FIMAT e todo seu quadro de funcionários que trabalham contribuindo para a conquista de uma oportunidade que hoje vislumbro. Pela confiança no mérito e ética, aqui presentes. Agradeço em especial a uma pessoa incrível por quem todos nós pós-graduandos carregamos um carinho mais que especial: a secretaria e amiga Mariana Souza. Obrigado por tudo e, claro, o café da tarde que nunca pode faltar.

A minha mãe Regina e irmão Hugo, pelo amor, incentivo e apoio incondicional, só tenho a agradecê-los. Por sempre estarem ao meu lado e ajudado segurar e superar as situações mais difíceis e mais pesadas. Assim deixo aqui uma frase de carinho: “Com o tempo você aprende que... o que importa não é o que você tem na vida, mas sim quem você tem na vida... *William Shakespeare*”.

A minha querida namorada, Lorena, que sempre apoiou com seu entusiasmo e me ajudou a não perder a cabeça. Sempre com paciência, amor e carinho. Obrigado por ter entrado em minha vida.

Agradeço também em memória do meu Pai: Marcos, que sempre me incentivou a crescer e a estudar e me mostrou como ser o homem que sou hoje.

A todos os amigos do Grupo Nano, LAPPEM, LAMOe: Mauricio Bessa, meu veterano em Microscopia que sempre me ajudou com muita boa vontade, Maycon Cruz parceiro nas madrugadas de estudos, Otto H. Cezar pela parceria

dos sofrimentos nas matérias e relatórios, estamos juntos até o fim! Renata M. Paula, rola um café para escrevermos tranquilos? Manuel por ter feito o suco de banana, que ativa o funcionamento cerebral. Ao Ramon por sair de casa pra juntar os bebuns, trazendo a cerveja e a garrafa de rum.

A todos os amigos que fizeram parte da minha formação e em especial três amigos gostaria de destacar, José Agenor Junior que me apresentou o programa de pós-graduação e sempre me apoiou. O meu muito obrigado pela amizade. A amiga Camila G. Mattioli, que sempre deu uma força com sua alegria e momentos incríveis de risadas, poderia até usar uma figurinha agora ou quem sabe passar um slide de outro grupo. A amiga Emylle E. Santos, química e forrozeira que ajudou a manusear ácidos em troca de danças. Admito que ainda esteja devendo algumas danças, afinal devo não nego e pago quando o DJ soltar o som.

Ao Antônio Pinto de Goes e Lara por nos dar as amostras brutas de galena sem as quais esse trabalho não existiria.

Gostaria de me expressar e lembrar um ser que passou por minha vida nesse período, uma companheira, Paçoca. Ela ficava acordada até altas horas comigo em apoio, mas que infelizmente virou um anjo no meio do caminho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, meu muito obrigado pelo investimento em minha pesquisa.

"Se fosse ensinar a uma criança a beleza da música não começaria com partituras, notas e pautas. Ouviríamos juntos as melodias mais gostosas e lhe contaria sobre os instrumentos que fazem a música. Aí, encantada com a beleza da música, ela mesma me pediria que lhe ensinasse o mistério daquelas bolinhas pretas escritas sobre cinco linhas. Porque as bolinhas pretas e as cinco linhas são apenas ferramentas para a produção da beleza musical. A experiência da beleza tem de vir antes".

Rubens Alves

Sumário

Resumo 10

Abstract 11

Introdução 12

Capítulo 1 - Um novo nanomaterial bidimensional: Sulfeto de Chumbo 16

1.1 - Materiais 2D 17

1.1.1 – Sulfeto de Chumbo 18

Capítulo 2 – Técnicas Experimentais empregadas 25

2.1 - Microscopia de Varredura por Sonda 26

2.1.1. Microscopia de Força Atômica - AFM 27

2.1.1.1. Modo Não Contato 29

2.1.1.2. Modo Contato 29

2.1.1.3. Modo Contato Intermitente 30

2.1.2 - Espectroscopia de Força 31

2.1.3 - Microscopia *Peak Force* QNM 32

2.1.4 - Microscopia de Força Elétrica 34

2.1.5 - Microscopia de Potencial de Superfície 34

2.2 – Microscopia Ótica 35

2.3 – Difração de Raios-X 36

Capítulo 3 – Resultados Experimentais e Discussões 39

3.1 – Caracterização da amostra *bulk* 40

3.2 - Detalhes Experimentais e Discussões 40

3.2.1. Preparação das amostras 40

3.2.2. Caracterização das amostras por Microscopia Ótica 41

3.2.3. Caracterização Morfológica das amostras por Microscopia de Varredura por Sonda 42

3.2.4. Caracterização Elétrica das amostras por Microscopia de Varredura por Sonda 47

3.2.5. Estudo de transição de fase induzida por pressão 52

Capítulo 4 – Concluusões e Perspectivas 57

Resumo

Após a obtenção experimental do grafeno em 2004, iniciou-se uma corrida para se conseguir novos materiais bidimensionais - como são chamados materiais com espessura de um ou poucos átomos. Esses materiais possuem propriedades únicas ligadas às suas dimensões, prometendo protagonizar o desenvolvimento da nanotecnologia e da nanoengenharia. Neste trabalho serão apresentados resultados inéditos a respeito da esfoliação mecânica de um novo nanomaterial: o Sulfeto de Chumbo (PbS), mais conhecido como Galena. Para isso serão utilizadas técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*). Os resultados mostram que o sulfeto de chumbo pode ser mecanicamente esfoliado, em camadas nanométricas, de maneira análoga ao que é feito com outros materiais bidimensionais. Medidas de Microscopia de Força Atômica das amostras revelam o caráter nanométrico dos flocos. Foram realizados testes em soluções ácidas na tentativa de reduzir as contaminações geradas no processo de esfoliação. Análises envolvendo Microscopia de Força Elétrica (EFM – *Electric Force Microscopy*) e Microscopia de Potencial de Superfície (SKPM – *Scanning Kelvin Probe Microscopy*) também foram realizadas com o intuito de caracterizar propriedades eletromecânicas desse novo nanomaterial. Este estudo pode representar o primeiro passo no sentido de aplicar o PbS para produção de nanodispositivos eletrônicos.

Palavras-chaves: Microscopia de Varredura por Sonda, Sulfeto de Chumbo, Nanoestrutura.

Abstract

After the experimental achievement of graphene in 2004, a race began to obtain new two-dimensional materials: materials with a thickness of one or a few atoms. These materials have unique properties linked to their dimensions, promising to lead the development of nanotechnology and nanoengineering. This work will present unprecedented results regarding the mechanical exfoliation of a new nanomaterial: Lead Sulphide (PbS), better known as Galena. We applied Scanning Probe Microscopy (SPM) techniques. The results show that lead sulfide can be mechanically exfoliated, in nanometric layers, in a similar way to obtain other two-dimensional materials. Atomic Force Microscopy images of the samples reveal the nanometric character of the flakes. Experimental measurements were carried out on acidic solutions in an attempt to reduce the contamination generated in the exfoliation process. Analyzes involving Electric Force Microscopy (EFM) and Scanning Kelvin Probe Microscopy (SKPM) have also been carried out in order to characterize the electromechanical properties of this new nanomaterial. This study may represent the first step to apply PbS for the production of electronic nanodevices.

Keywords: Probe Scanning Microscopy, Lead Sulfide, Nanostructure.

Introdução

Os materiais bidimensionais, dos quais o grafeno estruturado como uma única camada de átomos de carbono é o mais conhecido, estão ganhando cada vez mais importância em pesquisa e desenvolvimento por causa da observação de novas propriedades úteis em aplicações tecnológicas [1]. Os especialistas preveem que teremos circuitos integrados com velocidades centenas de vezes maiores do que as atuais ou baterias com capacidade de armazenamento superior às baterias convencionais utilizando materiais bidimensionais. Aliás, a primeira dessas baterias baseadas em grafeno, criada na Espanha, pode dar aos carros elétricos uma autonomia de até 1.000 km [2].

A redução da escala de tamanho leva ao surgimento de propriedades que não estão disponíveis na escala macroscópica, permitindo tanto a otimização de sistemas já existentes, como o desenvolvimento de novos sistemas e aplicações. Como exemplo é possível citar o grafeno. Trata-se do primeiro nanomaterial bidimensional, natural, obtido a partir do grafite, que se destacou na última década por suas propriedades surpreendentes tais como: altas condutividades elétrica e térmica, transparência, boa resistência mecânica, flexibilidade e área superficial adequada para diferentes sistemas [3-5]. A esfoliação mecânica do grafite abriu um leque de possibilidades para a obtenção de outros materiais bidimensionais, tais como: nitreto de boro hexagonal [6], os dicalcogenetos de metais de transição [7], fosforenos [8] e, mais recentemente, o talco, um mineral bastante abundante da natureza que pode ser esfoliado na escala nanométrica, com propriedades mecânicas similares ao grafeno [9-10].

Novas tecnologias geralmente seguem um padrão previsível de desenvolvimento e aceitação desde a ciência básica, para a ciência aplicada e engenharia, daí para os processos de manufatura e controle de produção. Atualmente é comum encontrar produtos úteis no cotidiano das pessoas, que têm sido aprimorados pela nanociência. Por exemplo, Band-Aids® com nanopartículas de prata, para evitar a disseminação de bactérias [11], protetores solares com óxido de alumínio que aderem mais a pele [12], cremes dentais ricos em nanocompósitos de hidroxiapatita e nanopartículas, capazes de preencher pequenas cavidades dos dentes, ajudando na prevenção de doenças bucais

[13], tatuagens eletrônicas que monitoram o cérebro e coração [14] ou roupas com proteção UV [15].

A promessa de encontrar novas propriedades em materiais 2D, a qual poderá levar a importantes aplicações em nanotecnologia, foi, e continua sendo o motor para a investigação neste campo em grande aceleração em nível mundial. A caracterização desses materiais é primordial para sua aplicabilidade: é extremamente importante compreender os efeitos, em escala atômica, produzidos por mecanismos externos em sua estrutura a fim de controlar suas propriedades. Nesse sentido a Microscopia de Varredura por Sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) é uma das principais ferramentas de caracterização de nanomateriais. Trata-se de uma técnica que permite além de análise morfológica, a manipulação e modificação das amostras.

O sulfeto de chumbo é um semicondutor, de *gap* de energia ~ 0,4 eV [16], que foi utilizado nos primeiros sistemas de comunicação sem fio como um alfinete de segurança, conhecido como o "bigode de gato"*. Motivados pela descoberta de novos materiais 2D, o presente trabalho vem apresentar resultados mostrando que o sulfeto de chumbo, PbS, pode ser mecanicamente esfoliado, em flocos de dimensões nanométricas, de maneira análoga ao que é feito com o grafite para obtenção de grafeno. Os flocos são estáveis em temperatura ambiente e não existem relatos na literatura a cerca de flocos produzidos por esfoliação mecânica, anteriores no PbS, o que faz serem inéditos todos os resultados aqui apresentados.

No Capítulo 1 há uma breve revisão bibliográfica sobre materiais bidimensionais obtidos por diferentes métodos e suas propriedades, com destaque para a galena em suas várias formas. No Capítulo 2 será apresentado o princípio de funcionamento da Microscopia de Varredura por Sonda dando ênfase as técnicas mais empregadas neste trabalho: *Atomic Force Microscopy* (AFM), *Atomic Force Spectroscopy* (AFS), *Electric Force Microscopy* (EFM) e *Scanning Kelvin Probe Microscopy* (SKPM), além de falarmos rapidamente, sobre Difração de raios-X também utilizada na caracterização das amostras.

**Esse processo era empregado nos primeiros rádios que usavam um cristal de galena que deveria ser tocado pelo "bigode de gato" até se encontrar um ponto sensível, quando então a detecção ocorria e os sinais da estação poderiam ser ouvidos.*

No Capítulo 3 apresentaremos os resultados obtidos a partir das medidas de SPM das amostras esfoliadas, na escala nanométrica. Serão apresentados resultados acerca de propriedades morfológicas mecânicas e elétricas do material esfoliado. Há ainda estudos teóricos [17-19], que foram usados como base, para verificação de possíveis transições de fase, induzidas por pressão. Os trabalhos vêm sendo realizados em colaboração com o Prof. Matheus J. S. Matos (DEFIS-UFOP) e o estudante de doutorado Wellington Damasceno de Freitas (CEFET/MG), responsáveis pelo estudo por primeiros princípios do material. Do ponto de vista experimental, colaborações foram feitas com os professores Fernando Gabriel (DEFIS-UFOP), Elisângela Pinto (IFMG-OP) e Bernardo Neves (DF-UFMG). Finalmente serão apresentadas as conclusões e perspectivas desse projeto.

Referências

[1] BRIGGS, N., *et al*., A roadmap for electronic grade 2D materials. **2D Materials**. 6 (2): 022001, 2009.

[2] Kin, W. J., *et al*., Functionalized Graphene-Based Cathode for Highly Reversible Lithium–Sulfur Batteries. **ChemSUSChem Minireviews**, 7, 1265. 2014.

[3] MCCANN, E. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. **Physical Review B.**, 74, 16, 161403, 2006.

[4] CASTRO NETO, A. H. *et al*., The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, 81, 109, 2009.

[5] BARBOZA, A. P. M. *et al*., Room-Temperature Compression-Induced Diamondization of Few-Layer Graphene. **Advanced Materials**, 23, 27, 3014, 2011.

[6] PARKDEL, A.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. Nano boron nitride flatland. **Chemical Society Reviews**, 43, 3, 934, 2014.

[7] WANG, Q. H. *et al*., Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature Nanotechnology**, 7, 11, 699, 2012.

[8] CARVALHO A., *et al.,* "Phosphorene: from theory to applications". **Nature Reviews Materials**. 1, 11,16061, 2016.

[9] ALENCAR A. B., *et al.,* Experimental and theoretical investigations of monolayer and few-layer talc **2D Materials**, 2, 2013.

[10] BARCELOS D. I. *et al.*, Infrared fingerprints of natural 2D talc and plasmon-phonon coupling in graphene-talc heterostructures. **ACS Photonics,** 5, 5, 1912, 2018.

[11] GUZMAN, M.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. Nanomedicine: Nanotechonology, **Biology and Medicine**, 8, 1, 37, 2012.

[12] VIRKUTYLE J.; AL-ABED S. R.; DIONYSIOU D. D.; Depletion of the protective aluminum hydroxide coating in TiO2-based sunscreens by swimming pool water ingredients. **Chemical Enginnering Journal**, 191, 15, 95, 2012.

[13] JUNIOR V. E. S. *et al*., A New ‘‘Silver-Bullet’’ to treat caries in children Nano Silver Fluoride: A randomised clinical Trial. **Journal of Chemistry**, 42, 945, 2014.

[14] BANDODKAR A. J.; JIA W.; WANG J. Tattoo-Based Wearable Electrochemical Devices: **A Review. Electroanalysis**, 27, 562, 2015.

[15] HAYLEY A., *et al.,* Nanotechnology Products: In Medicine, Sports, Transportation and Environment. 2018, disponível em: https://www.microscopemaster.com/nanotechnology-products.html Acessado: 26 janeiro de 2020.

[16] JOHNSEN S., *et al*., Nanostructures Boost the Thermoelectric Performance of PbS. **JACS**, 133, 2011.

[17] WAN W., *et al*., Topological, Valleytronic, and Optical Properties of Monolayer PbS. **Adv. Mater**., 29, 1604788, 2017.

[18] ALEKE A. A, YAO Y.A. A., B1-B2 phase transition mechanism and pathway of PbS under pressureJ. **Chem. Phys**. 148, 104503, 2018.

[19] WANG Q. *et al*. Nonvolatile infrared memory in MoS2/PbS van der Waals heterostructures. **Sci. Adv**.,4, 7916, 2018.

Capítulo 1

Um novo nanomaterial bidimensional: Sulfeto de Chumbo

Este capítulo trata das principais propriedades do sulfeto de chumbo na escala macroscópica e microscópica. Será apresentada uma breve revisão bibliográfica relacionada aos estudos envolvendo esse material.

1.1 - Materiais 2D

Despertando a atenção e a curiosidade da comunidade científica, devido ao avanço tecnológico, os materiais 2D são promissores em estudos para desenvolvimento de dispositivos nano-eletrônicos. Autores como Copetti e colaboradores [1] apresentam técnicas capazes de modificar esses materiais, utilizando halogênios como flúor ou cloro. Essas modificações permitiriam uma adaptação das propriedades de determinados materiais bidimensionais, aumentando a versatilidade dos mesmos para a utilização na indústria eletrônica [1].

Ares e colaboradores [2] preveem uma variedade de propriedades peculiares a partir de simulações de uma única camada atômica de antimônio. Segundo os autores, o material teria aplicações optoeletrônicas e termelétricas. Outro autor que colabora com o estudo de materiais 2D é Fernandes e colaboradores, que demonstram uma pesquisa de caracterização do ZnO (bidimensional) com perspectivas de aplicações em dispositivos magnéticos [3]. Os autores mostraram que sistemas 2D de ZnO, dopados são ferromagnéticos e estáveis.

Ainda no contexto de camadas de materiais 2D existem as chamadas Heteroestruturas de van der Waals [4]. Trata-se do empilhamento de camadas, de materiais 2D diferentes, com o intuito de controlar/modificar as propriedades do material final. A figura 1 é uma representação esquemática da ideia de empilhamento.

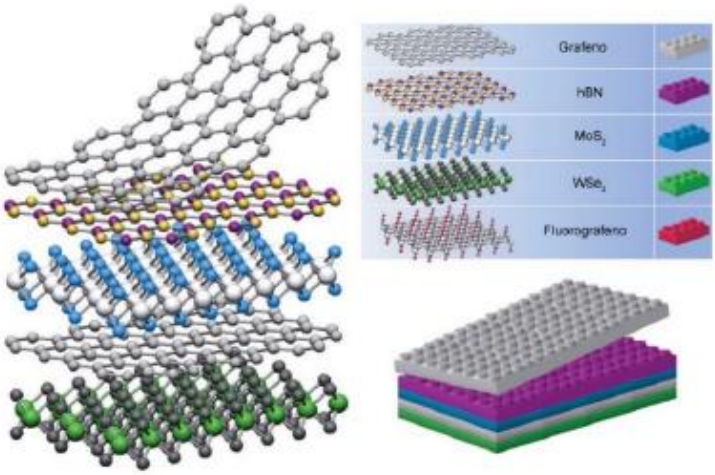

Figura 1 – Representação esquemática de uma heteroestrutura de materiais bidimensionais [4].

Uma das principais vantagens de se trabalhar com essas montagens de heteroestruturas de materiais 2D é utilizar, em uma única estrutura, um conjunto de propriedades eletrônicas de materiais diferentes, que possibilitam a criação de novos comportamentos elétricos e ópticos. Chen e colaboradores fizeram um empilhamento de uma camada de material dielétrico disposta entre duas camadas de materiais condutores, paralelos entre si (Figura 2), estudando as propriedades desse capacitor em escala nanométrica. Os resultados obtidos mostram uma melhoria no transporte de elétrons e controle de absorção de luz nessa estrutura [5].

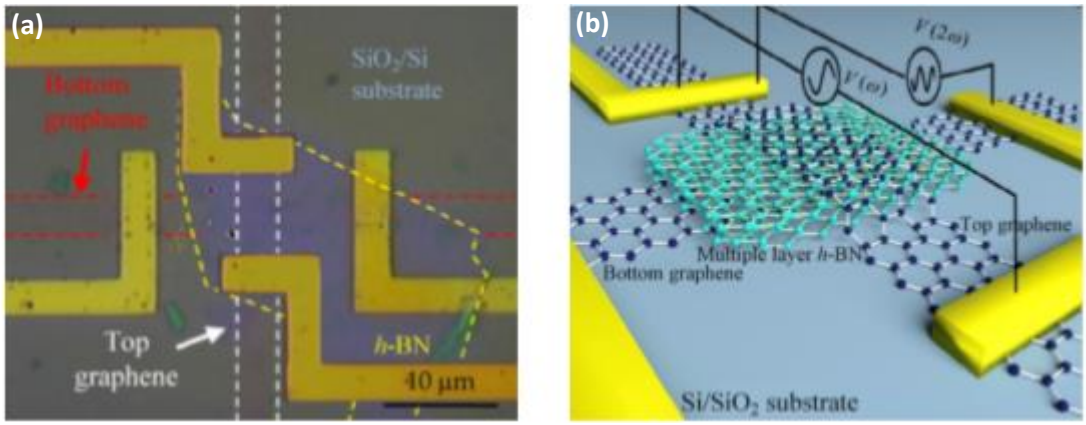

Figura 2 – (a) Imagem de microscopia óptica de uma heteroestrutura de grafeno/hBN/grafeno (b) representação esquemática do dispositivo e configuração para medidas [5].

1.1.1 – Sulfeto de Chumbo

O sulfeto de chumbo, também conhecido como Galena, é um mineral encontrado em veios, associado a outros minerais como Esfarelita (ZnS), Pirita (FeS_2), Marcassita (FeS_2) e Quartzo (SiO_2). Um segundo tipo de depósito de galena acha-se associado a rochas calcárias, quer na forma de veios, enchendo os espaços abertos, quer como depósitos de substituição. Menores quantidades são encontradas em muitas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares [6-7].

Reconhecida facilmente por sua clivagem perfeita, o sulfeto de chumbo apresenta um alto peso específico compreendido de 5.5 a 5.8 N/m³, baixa dureza na escala dos minerais (2.5 ~ 3.0), uma cor acinzentada e com brilho metálico. É cristalizada no sistema regular, assim como o cloreto de sódio, na maioria dos casos apresenta cristais cúbicos ou octaédricos. Raramente é encontrada nas formas rombododecaedro e trioctaedro [6]. Na figura 3 pode-se ver uma

fotografia do cristal em sua forma bruta e a replicação da célula unitária (supercélula) do sulfeto de chumbo, que apresenta uma estrutura cúbica com parâmetro de rede de 5,9 Å [8].

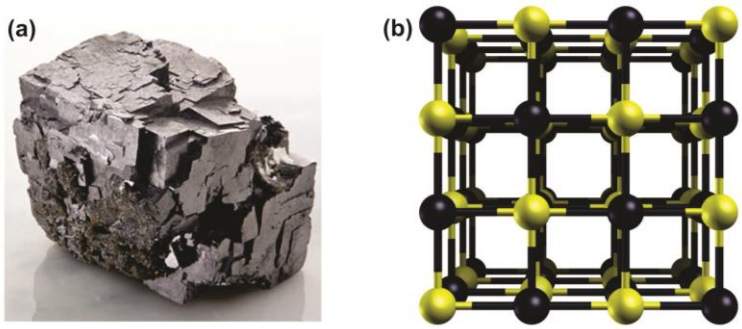

Figura 3 – (a) Fotografia de um cristal de galena. (b) Célula unitária cúbica do material – PbS. Os átomos amarelos representam o enxofre e os pretos o chumbo e estão identificados para facilitar a visualização. O mineral foi cedido, para esse trabalho, por Antônio Pinto de Goes e Lara.

O sulfeto de chumbo (PbS) foi recebendo atenção científica significativa, pois, por ser constituído por elementos naturais abundantes, pode ser convertido em um excelente material termoelétrico. Devido à pequena massa efetiva e à grande constante dielétrica [9] o PbS pode apresentar propriedades envolvendo confinamento quântico, altamente desejáveis para a fabricação dos chamados *quantum dots* [10-11].

Wan e colaboradores preveem que a monocamada de PbS é um isolante topológico [12]. Segundo os autores os canais de condução podem ser ligados/desligados a partir de um campo elétrico transversal. Os autores afirmam ainda que fases topológicas podem ser induzidas por *strain* [12]. Além disso, mostram que existe uma oscilação no *gap* do material, dependente do número de camadas do mesmo, conforme apresentado na figura 4. O autor mostra as estruturas de bandas em função dos diferentes números de camadas de PbS, obtidas por cálculos por primeiros princípios. É possivel notar uma variação no *gap* para camadas pares ou ímpares.

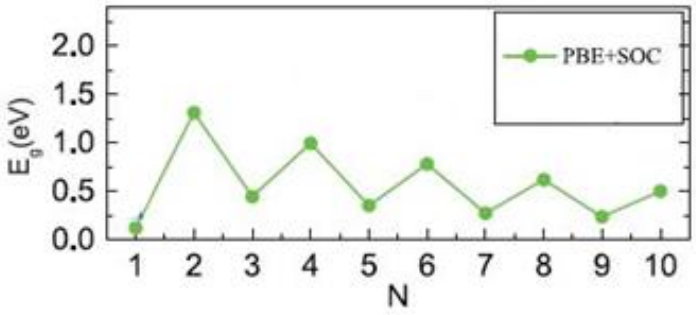

Figura 4 – Diferença entre o número de camadas e o *gap* de energia do material - Adaptado da referência [12].

Adeleke e colaboradores, por outro lado, previram uma transição de fase no cristal de PbS induzida por pressão. Segundo os autores, a pressão é capaz de alterar a ordenação da estrutura e, portanto, suas propriedades. Os autores demonstraram uma transição, em temperatura ambiente, com uma pressão de 19 GPa. Esse resultado é bastante importante, pois apresentaremos, no Capítulo 3, os dados experimentais, que obtivemos, motivados por este estudo teórico.

He e colaboradores [13] criaram um dispositivo de memória através de uma heteroestrutra de PbS e dissulfeto de molibdênio crescidos por deposição química em fase vapor (*Chemical Vapour Deposition* - CVD). Segundo os autores os fenômenos de escrever/apagar originam-se respectivamente da localização de buracos no PbS, induzidos por infravermelho e, do tunelamento de elétrons do MoS_2 para o PbS. Os autores utilizaram placas de PbS crescidas em cima do MoS_2. Os dispositivos de memória baseados em uma heteroestrutura de MoS_2/PbS abrem um campo interessante para optoeletrônica e dispositivos lógicos programáveis. A figura 5 mostra o diagrama esquemático do dispositivo usado pelos autores.

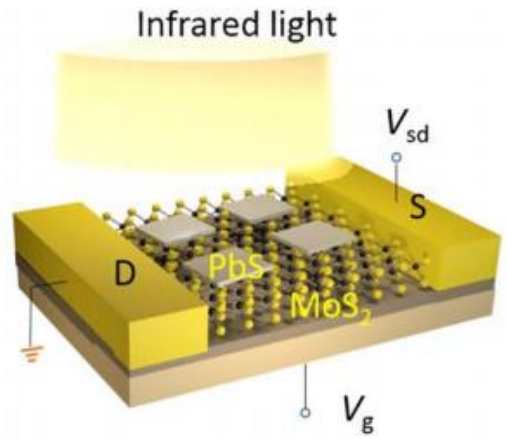

Figura 5 – Representação esquemática do dispositivo de memória [13].

Huo e colaboradores fizeram um estudo acerca da dopagem de sulfeto de chumbo com cromo [14]. Os autores mostraram que houve uma redução do grão de nanofilme de PbS com o aumento da concentração de cromo. Além disso, a dopagem de 2% mostrou-se adequada para aplicação dos filmes em células solares. A tabela a seguir mostra as características elétricas dos filmes, em função da concentração de cromo, observadas pelos autores.

Cr Content (at.%)	Resistivity (10^{-1} Ω·cm)	Hall Mobility μ ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	Volume Carrier Concentration (10^{16} cm^{-3})
0	3.47	8.27	3.70
1	2.95	11.9	6.86
2	1.23	59.6	20.7
3	5.43	6.18	1.53
4	6.9	3.9	0.659
5	13.2	2.15	0.304

Figura 6 – Propriedades elétricas dos filmes de PbS em função da concentração de cromo [14].

Ainda, em se tratando de dopagem, Li e colaboradores fizeram o processo de dopagem em filmes de PbS com cobre [15]. Os efeitos da concentração de cobre nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas de nanofilmes de PbS foram estudados. Com o aumento de dopante, os autores mostraram que o tamanho do cristalito diminui como mostrado na figura 7.

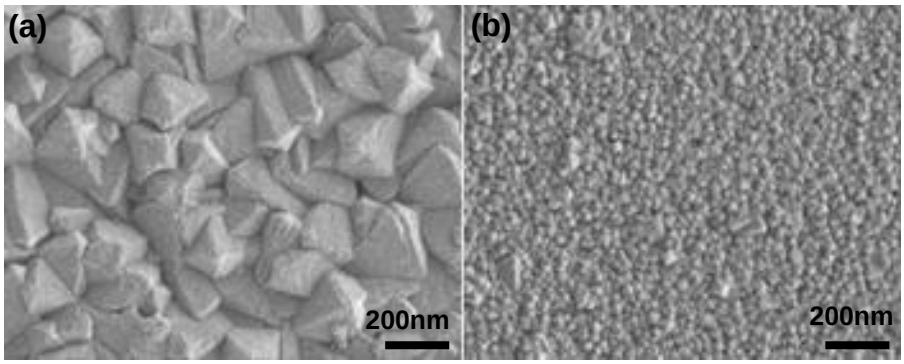

Figura 7 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de nanofilmes de PbS. (a) sem cobre e (b) com 1% de cobre. É notável a variação no tamanho das partículas adaptado da referencia [15].

Li e colaboradores, apresentaram resultados elétricos sobre a resistividade elétrica dos filmes de PbS dopados com diferentes porcentagens de cobre, como podemos observar na figura 8, a resistividade dos portadores de cargas varia com a concentração percentual de cobre [15].

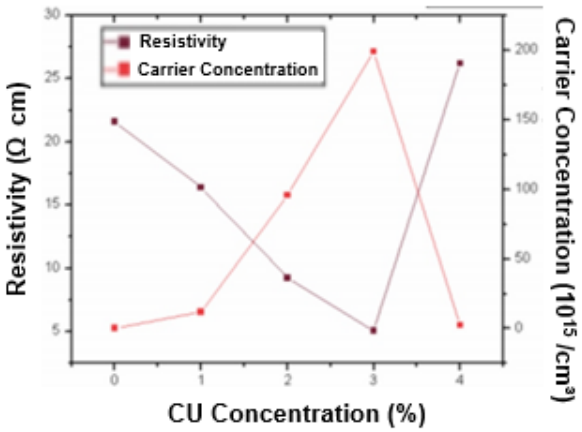

Figura 8 – Efeito da concentração de cobre na resistividade e concentração de portadores em filmes de PbS [15].

Sadovnikov e colaboradores mostraram que pós e filmes nanocristalinos de PbS, sofrem um processo de oxidação ao ar. Os autores mostraram que os nanofilmes de PbS são mais resistentes à oxidação do que os nanopós e são estáveis no ar até uma temperatura de 573 K [16].

Em outro trabalho, Sadovnikov e colaboradores estudam o processo de expansão térmica dos filmes de PbS [17]. A expansão térmica de um nanofilme de sulfeto de chumbo foi caracterizada por difração de raios X. A constante de rede do nanofilme de PbS foi medida como uma função da temperatura e do tempo de aquecimento (de 293 a 473 K). Segundo os autores, o coeficiente de expansão térmica do nanofilme de PbS na faixa de temperatura estudada é quase duas vezes maior do que de grãos de PbS. [17]

1.2 – Aplicações

Nanopartículas de PbS têm sido alvo de interesse na indústria de dispositivos opto-eletrônicos e em sistemas de comunicações porque envolvem fenômenos quânticos, que têm como uma das aplicações práticas a amplificação de sinais óticos em fibras óticas, possibilitando a eliminação de conversores eletrônicos em estações amplificadoras [18].

O uso mais comum de materiais a base de chumbo, é na fabricação de acumuladores utilizado em baterias [19]. Outros exemplos de aplicações é na fabricação de revestimentos para condutores elétricos, presentes também em materiais em construção civil, pigmentos de tintas, soldas elétricas e munições de armamentos. Existe uma vasta aplicação como catalisadores em fábricas de espumas de poliuretano [19].

Compostos de chumbo têm, ainda, aplicação como os silicatos, os carbonatos e os sais de ácidos orgânicos, utilizados como estabilizadores contra luz e calor para plásticos de cloreto de polivinila (PVC) entre outros. Silicatos de chumbo são muito utilizados para a fabricação de alguns tipos de vidros e cerâmicas. Em empresas de mineração, são utilizados em detonadores de explosivos o nitreto de chumbo, $Pb(N_3)_2$. Um tipo de cerâmica muito utilizada em equipamentos medicinais, laboratoriais e empresariais são os PZT, como são chamadas as cerâmicas piezoelétricas, que têm sua composição feita por materiais como zirgonato de chumbo e de titanato de chumbo [19].

Dada a essa variedade de aplicações de compostos de PbS, estudar um material bidimensional, obtido por esfoliação mecânica, que contém chumbo, pode ser bastante relevante no sentido combinar suas propriedades em nanoescala. Associa-se a isso a fabricação de heteroestruturas de van der Waals [4]. Este é o ponto chave deste projeto: produzir e caracterizar um novo material 2D. Através da compreensão das propriedades dos compostos individuais, deve-se ser capaz de criar combinações de materiais que possuam propriedades estruturais, eletrônicas e óticas novas e interessantes.

1.3 – Referências

[1] COPETTI G. *et al.,* Halogenação de materiais 2D, Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande, Porto Alegre, 2019.

[2] ARES P., *et al.,* Recent Progress on Antimonene: A New Bidimensional Material; PROGRESS REPORT 2D materials; **Advanced Materials**; 30, 2, 2018.

[3] FERNANDES M. *et al*., Propriedades Eletrônicas, magnéticas e estruturais de materiais 2D nano-estruturados. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Uberlândia; 2014.

[4] GEIM A. K., GRIGORIEVA I. V. Van der Waals heterostructures. **Nature**, 499, 7459, 419, 2013.

[5] CHEN, C. C. *et al*., Thermoelectric transport across graphene/hexagonal boron nitride/graphene heterostructures. **Nano Research**, 8, 2, 666, 2015.

[6] PRESS, F.; *et al.,* Para Entender a Terra. Tradução: MENEGAT, R. (coord.). 4a edição. Porto Alegre: **Bookman**, 2006.

[7] BARONE P., *et al.,* **Phys. Rev. *B*,** 88, 045207, 2013.

[8] PECINA, E.T., *et al*., The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems. **Minerals Engeneering** 19, 172, 2006.

[9] WISE F. W., **Acc. Chem**. Res. 33, 773, 2000.

[10] RACHEL S. Interacting topological insulators: a review. **Reports on Progress in Physics**, 81, 11, 2018.

[11] WAN W., *et al*., Topological, Valleytronic, and Optical Properties of Monolayer PbS. **Adv. Mater**, 29, 1604788, 2017.

[12] ADELEKE A. A. *et al*., B1-B2 phase transition mechanism and pathway of PbS under pressureJ. **Chem. Phys**. 148, 104503, 2018.

[13] QI, W., *et al*., Nonvolatile infrared memory in MoS2/PbS van der Waals heterostructures. **Sci. Adv**.; 4: 7916, 2018.

[14] HUO J., LI W., WANG T. **Coatings**, 9, 376. 2019.

[15] ES Mater. **Manuf**., 4, 38, 2019.

[16] SADOVINIKOV S. I., N. S. Kozhevnikova, and A. A. **Rempel Russian Journal of Inorganic Chemistry**, Vol. 56, No. 12, pp. 1864, 2011.

[17] SADOVINIKOV S. I. *et al.,* **Thin Solid Films** 548, 230, 2013.

[18] LOSEKANN C. R., Propriedades óticas não lineares de nanopartículas semicondutoras PbS. Editora: **Novas Edições Acadêmicas**, 2006.

[19] MANBACHI A., COBBOLD R. S. C., Development and Application of Piezoelectric Materials for Ultrasound Generation and Detection, **Sage Journals** 19, 4, 2011.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais Empregadas

Neste capítulo serão descritas as técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - Scanning Probe Microscopy) empregadas no trabalho. Inicialmente será apresentado o princípio geral de funcionamento da técnica de SPM. Em seguida, apresentado técnicas utilizadas também.

2.1 - Microscopia de Varredura por Sonda

A Microscopia de Varredura por Sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) é uma família de técnicas com o mesmo princípio de funcionamento. Uma ponta extremamente fina varre a superfície da amostra que se quer investigar revelando propriedades morfológicas, mecânicas, elétricas ou magnéticas com alta resolução espacial [1]. É possível, ainda, utilizar a ponta como ferramenta de manipulação/ modificação da amostra.

A figura 1 mostra uma representação esquemática dos principais componentes de um microscópio de varredura por sonda.

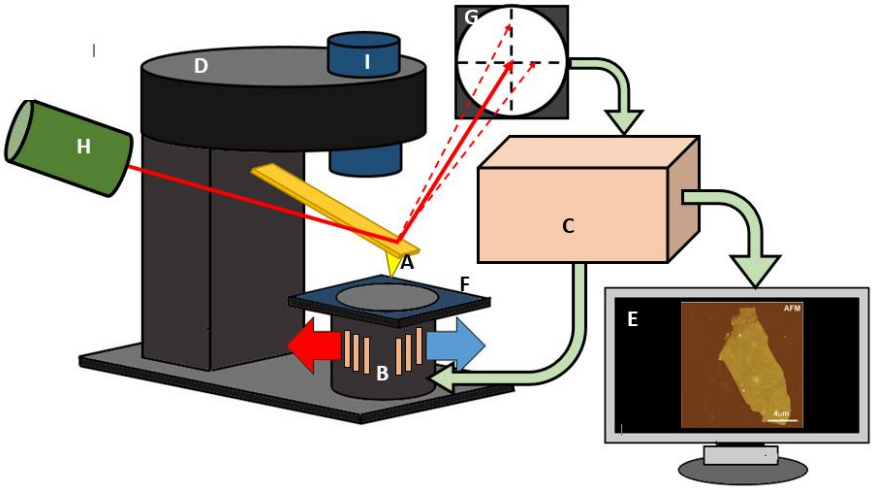

Figura 1 – Representação esquemática dos componentes comuns a todos os microscópios de varredura por sonda.

Conforme mostra a figura, o princípio de funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato ou muito próxima da superfície da amostra (F) que se quer investigar, com a ajuda de um microscópio ótico (I) para localizar e posicionar a direção da alavanca, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre elas. O *scanner* piezoelétrico (B) movimenta lateralmente a amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Um mecanismo de monitoramento (C) detecta a variação da interação sonda-amostra, durante a varredura, por meio da mudança de posição do laser (H) em um fotodetector (G) e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. Esse processo é controlado por um computador (E) que movimenta o *scanner*, recebe os dados e os converte, formando a imagem da amostra. Com

o objetivo de posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação manual (D).

2.1.1. Microscopia de Força Atômica - AFM

A microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) é uma das técnicas mais conhecidas da família SPM. O princípio de operação está baseado na medida de forças de interação entre a sonda e a amostra. A sonda é uma ponta extremamente fina, com diâmetro em torno de 10 nm, que se localiza na extremidade de uma alavanca. Esta alavanca tem dimensões típicas, com largura de 30 µm e comprimento de cerca de 200 µm.

O laser (H na figura 1) é alinhado de modo a refletir no centro do fotodetector (G da figura 1). À medida que a sonda se aproxima da amostra, forças de interação surgem, provocando uma deflexão da alavanca e, por consequência, uma mudança de posição do laser no fotodetector. Essa variação de posição do laser é convertida, pelo sistema de controle, permitindo avaliar a força de interação ponta-amostra [1].

A energia potencial de van der Waals é modelada pelo potencial de Lennard-Jones [1]:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ \left[\frac{r_0}{r}\right]^{12} - 2\left[\frac{r_0}{r}\right]^{6} \right\} \tag{1}$$

onde o U_0 corresponde à profundidade do poço de potencial e r_0 corresponde à distância de equilíbrio entre os átomos na qual o potencial é mínimo (U_0). O primeiro termo da soma descreve a atração de longo alcance causada, basicamente, por uma interação do tipo dipolo-dipolo e o segundo termo leva em conta a repulsão de curto alcance devido ao princípio de exclusão de Pauli [1]. A equação (1) está esquematizada no gráfico da figura 2.

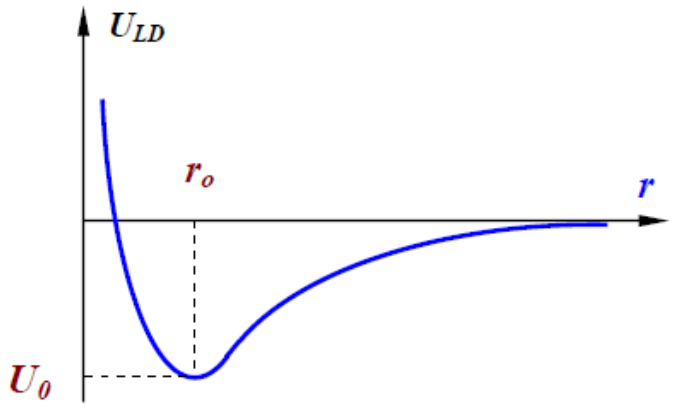

Figura 2 – Representação do potencial de Lennard-Jones [1].

Dado que:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} U \ , \tag{2}$$

as forças de interação podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a figura 3. A longas distâncias (d>100 nm), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra (d<50 nm), forças atrativas passam a atuar entre elas: tipicamente forças de van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, até que a distância sonda-amostra seja da ordem da separação interatômica (d~5 Å). A partir deste ponto, intensas forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra. Um modelo utilizando o potencial de Lennard-Jones permite a identificação dos regimes de interação sonda-amostra [1], conforme ilustrado na figura 3.

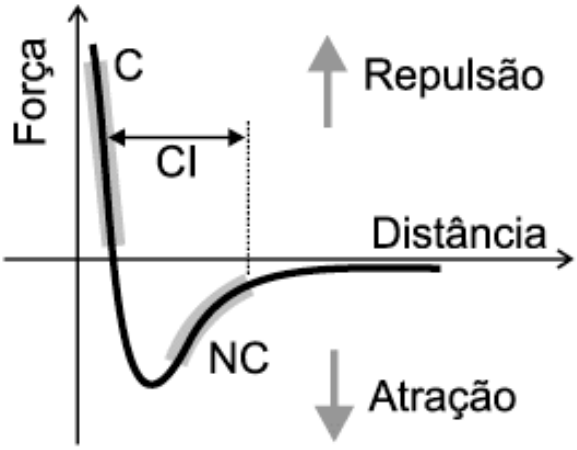

Figura 3 – Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM, a saber: Contato (C), onde a interação sonda-amostra é repulsiva; Não-Contato (NC), com interação atrativa; e Contato Intermitente (CI), onde o regime ora é atrativo e ora é repulsivo. Tais modos podem ser identificados na figura 3. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar, como morfologia da superfície, propriedades elétricas, magnéticas entre outras.

2.1.1.1. - Modo Não Contato

No modo Não-Contato (NC) a distância entre a sonda e a amostra é da ordem de 1 a 10 nm. Esse modo apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois em princípio, não há contato físico com a sonda. No entanto, a resolução fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que é a distância sonda-amostra. A sonda é posta a oscilar em uma frequência próxima à sua frequência natural de ressonância e monitora-se sua variação de amplitude ou frequência (devido à interação sonda-amostra).

Nesse modo o regime de interação ponta amostra é atrativo. Como a sonda oscila mais longe da amostra, não encosta na superfície, sendo assim menos destrutivo. Esse modo de operação é muito indicado para analisar amostras macias e viscoelásticas, já que as forças de interação são baixas, em torno de 10 a 12 nN [1-4]. Idealmente deve-se utilizar sondas com alto valor de constante elástica, entre 20 a 100 N/m, de forma que a sonda não fique aderida à superfície quando vibra em pequenas amplitudes.

2.1.1.2 - Modo Contato

No modo Contato a sonda é colocada em contato físico com a amostra. Nesse caso, a força de interação é repulsiva e mantida constante durante a varredura. É possível obter imagens com altíssima resolução a nível atômico. Entretanto, o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. Como no modo contato a sonda aproxima-se a distâncias atômicas da amostra, é ideal que sejam

utilizadas sondas com baixa constante elástica, comumente entre 0,01 a 1 N/m [1-4].

Em adição à força repulsiva, outras forças são importantes no modo Contato: as forças capilares exercidas por uma fina camada de água, geralmente presente na superfície das amostras, e as forças elásticas de deformação exercidas pela própria alavanca sobre a amostra. A força exercida pela capilaridade é de caráter fortemente atrativo (~10^{-8} N) [4].

2.1.1.3 - Modo Contato Intermitente

No Contato Intermitente (CI), também conhecido como *Tapping*®, a sonda oscila sobre a superfície da amostra tocando-a periodicamente. Esse modo reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~ 1 nm). Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar, a força de atrito entre a sonda e a amostra é reduzida, eliminando os problemas de deformação das amostras presentes no modo Contato. De forma análoga ao modo NC, monitora-se a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da sonda. Nos modos NC e CI utilizam-se geralmente sondas de silício.

Mais comumente, a amplitude da oscilação da sonda é monitorada pelo fotodetector. Uma amplitude pré-definida (*setpoint*) é mantida constante pelo sistema de realimentação, como sendo a referência. Quando a sonda oscila livre da interação com a superfície ela o faz com uma amplitude tipicamente maior que 20 nm. À medida que a sonda se aproxima da amostra, a força de interação entre elas leva à redução da amplitude de oscilação. Enquanto a amostra é varrida pela sonda, tal amplitude varia de acordo com as características morfológicas da superfície. Se a força de interação sonda-amostra aumenta, a amplitude da oscilação diminui e vice-versa como é mostrado na figura 4. Em cada ponto da amostra a amplitude de oscilação da sonda é informada ao sistema de realimentação que encolhe ou dilata o *scanner* de modo a reconstituir a amplitude de referência para a oscilação gerando assim, a topografia da amostra [4].

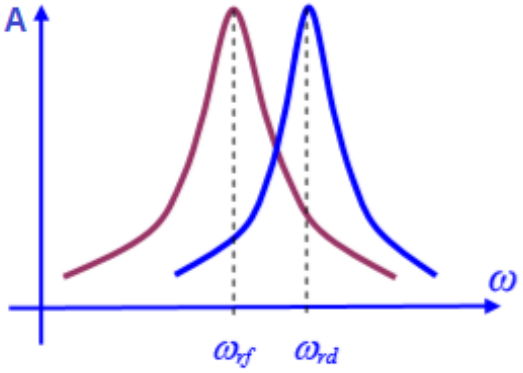

Figura 4 – Alteração da característica de amplitude-frequência e curva de resposta de fase da alavanca sob influência de um gradiente de força [1]

A variação da amplitude de oscilação durante a varredura pode ser assim compreendida: é possível modelar a força de interação sonda-amostra como agente que leva a uma modificação na constante elástica do sistema. A constante elástica efetiva do sistema, k_{ef}, será maior que a constante elástica da sonda se a interação entre ela e a ponta for atrativa e menor se for repulsiva. Isso leva uma mudança na frequência de ressonância da alavanca e, como ela é mantida fixa durante a varredura, acarreta numa mudança de amplitude, conforme a figura 4. O sistema de realimentação do microscópio irá variar a posição da amostra em relação a sonda para manter a amplitude de oscilação constante, traçando assim a topografia da superfície. [5].

2.1.2 - Espectroscopia de Força

Utilizando o AFM é possível estudar, detalhadamente, características da força de interação local. A espectroscopia de força é uma técnica de SPM que se difere das demais por oferecer informações sobre um ponto específico da amostra, sem fazer uma varredura. São assim adquiridas informações em intervalos pré-estabelecidos de tempo.

O resultado é uma curva que mede a deformação da alavanca ΔZ e, consequentemente, a força de interação, F, em função da distância sonda-amostra. Uma curva típica é mostrada na figura 5, que demonstra em azul o processo de aproximação (até a força máxima) e em vermelho o processo de afastamento da sonda. O processo todo é explicado pelos seguintes pontos:

I. A-B: a aproximação da sonda até a amostra.

II. B-C: o momento em que a sonda entra subitamente em contato com a amostra.

III. C-D: aproximação da sonda e da amostra leva à deflexão da alavanca.

IV. D: deflexão máxima da alavanca. Corresponde a máxima força aplicada.

V. D-E: retração da sonda levando à diminuição da deflexão da alavanca. Na retração, a sonda fica aderida à camada de contaminação da superfície, prolongando a região de contato físico com a amostra (parte b, da figura 5).

VI. E-F: momento em que a sonda desprende da amostra.

VII. F-G: afastamento da sonda da amostra, já sem contato entre elas.

Com essa medida, podemos obter informações sobre a adesão, elasticidade, caráter hidrofílico ou hidrofóbico da amostra, entre outras características.

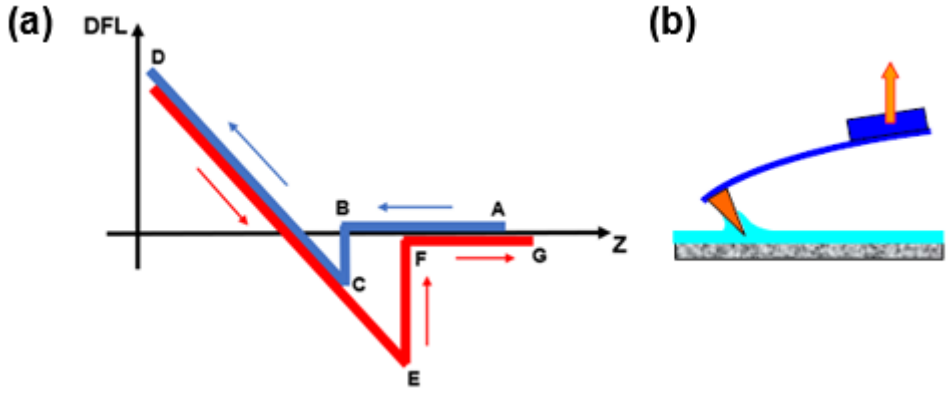

Figura 5 – (a) Representação da deflexão da alavanca ΔZ (proporcional à força aplicada F) em função da distância sonda amostra, z. Azul: aproximando, Vermelho: afastando da amostra. (b) Camada de contaminação existente na superfície da amostra que provoca a diferença entre as linhas azul e vermelha [1].

2.1.3 - Microscopia *Peak Force* QNM

Peak force é uma nova extensão da AFM. O método de espectroscopia de força, descrito na seção anterior, fornece propriedades mecânicas de pontos da amostra. Entretanto, mapear uma área da amostra com essa técnica pode ser inviável. O modo *Peak Force Quantitative Nanomechanical Mapping* (Peak Force QNM®) é adequando para esse tipo de medida, pois é tão rápido quanto uma varredura no modo contato intermitente [6].

Nesse modo a alavanca varre a superfície da amostra, aplicando uma força variável fazendo, assim, curvas de força, com uma frequência de aproximadamente 2 kHz, em um período de tempo da ordem de microssegundos. Diferentemente do modo contato intermitente, o sistema controla a força máxima aplicada [6].

A força de interação entre a ponta e a amostra, para um ciclo de oscilação em função do tempo, é mostrado na Figura 6 (a). Na parte (b) da figura, é apresentada a força de interação entre sonda e amostra em função da distância, ou seja, a mesma curva descrita na espectroscopia de força [7-9]. Todo fundamento da técnica é representado pelo ponto C, o qual representa o pico de força máximo do modo de operação, daí o nome *Peak Force* [7-9].

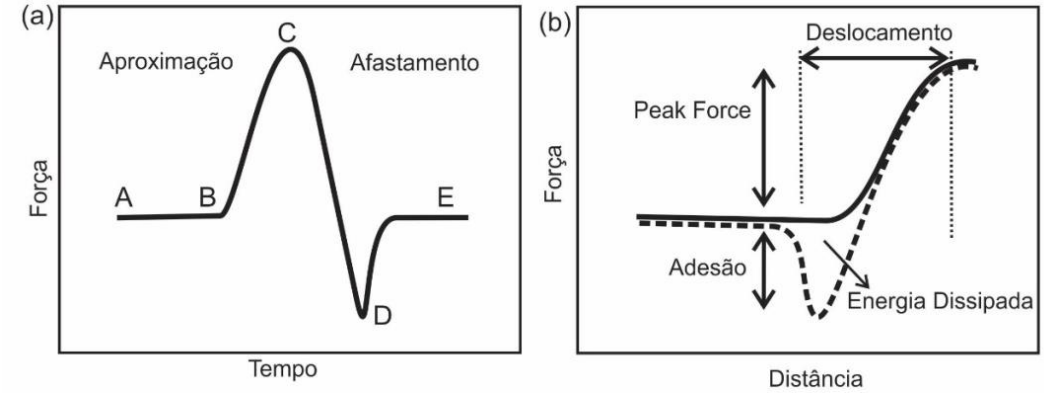

Figura 6 – Curva de força mostrando a interação entre a ponta e a amostra para um ciclo de oscilação: (a) em função do tempo e (b) as interações que podem ser medidas no modo PFM. O ponto A corresponde à uma grande separação sonda-amostra (sem forças atuando). O ponto B é o momento onde há contato entre elas. A partir daí a força de interação aumenta a medida que a sonda é pressionada contra a amostra. O valor máximo da sonda é atingido no ponto C. A retração da sonda é feita a partir daí. A sonda demora mais a perder contato com a amostra por causa das forças adesivas devido à camada de contaminação. A perda de contato se dá no ponto D. No ponto E a separação já é novamente grande não existindo mais interação sonda-amostra [8].

Nesse modo é possível adquirir vários sinais ao mesmo tempo, ou seja, é possível mapear mais de uma propriedade física numa única passagem. Para isso, as curvas são analisadas, como indicado Figura 6(b), e obtém-se propriedades como topografia, deformação, dissipação e adesão [11]. Além disso, a técnica permite o controle da força mecânica aplicada, com redução da força lateral sonda-amostra, em outras palavras, a técnica permite obter espectros de força em cada ponto da imagem. Vale lembrar que no modo contato, temos o controle da força, no entanto, há cisalhamento, que pode danificar a amostra. No tradicional modo contato intermitente, há uma complexidade maior para determinar a força atuante em cada ponto da amostra [8-9].

2.1.4 - Microscopia de Força Elétrica- EFM

O sistema de medida na Microscopia de Força Elétrica (EFM – *Electric Force Microscopy*) consiste em uma sonda e uma alavanca condutoras. A amostra deve estar em um substrato também condutor. A técnica de EFM é conhecida como técnica de duas passagens por implementar uma varredura a mais que a medida de AFM: durante a primeira varredura, a alavanca oscila excitada por um piezo-vibrador com a frequência natural ω_0 e uma imagem topográfica de AFM é gravada no modo Contato Intermitente. A sonda é então levantada da superfície a uma altura h (>20 nm) e uma diferença de potencial, V_{DC}, pode ser aplicada entre a ponta e a amostra. A varredura é repetida medindo a interação elétrica entre elas, a qual provoca a variação da frequência ou fase da oscilação da sonda, conforme mostrado na figura 7 [3], o que permite observar propriedades elétricas como a polarização da amostra.

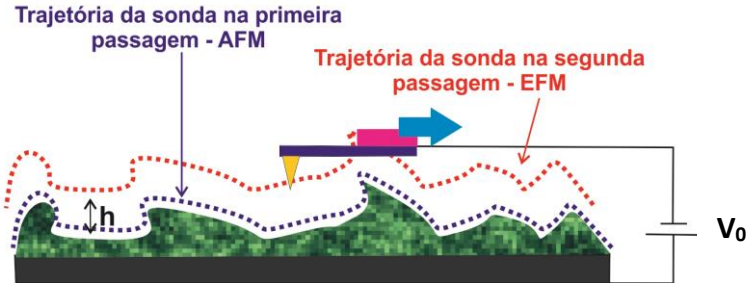

Figura 7 – Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra [3].

A equação fundamental para a variação de frequência de oscilação de uma alavanca, oscilando sob a ação de uma força variável, é dada por [4]:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k}\frac{\partial F}{\partial z}, \qquad (3)$$

sendo ω_0 a frequência natural de oscilação da alavanca, *k* sua constante elástica e $\frac{\partial F}{\partial z}$ o gradiente de força elétrica na direção de oscilação da alavanca.

2.1.5 - Microscopia de Potencial de Superfície

A técnica de potencial de superfície (SKM – *Scanning Kelvin Probe Microscopy*) é também uma técnica de duas passagens [1]. Na primeira passagem é feita uma imagem topográfica da amostra no modo contato intermitente (excitação mecânica da alavanca). Então a sonda é levantada da superfície e a varredura é repetida, mas, desta vez, a alavanca é excitada

eletricamente por uma tensão V_{AC} aplicada entre a ponta e amostra. O sistema de *feedback* muda o potencial V_{DC} da ponta até que este seja exatamente igual ao potencial da superfície, influenciando na força elétrica. O sinal elétrico resultante é uma informação relacionada à distribuição do potencial da superfície $\phi(x,y)$ e ao gradiente da capacitância do sistema. A figura 8 mostra esquematicamente o funcionamento desta técnica.

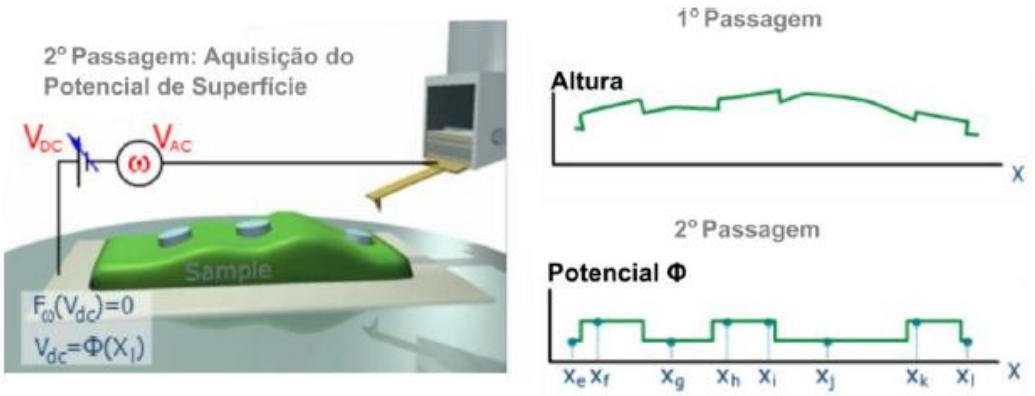

Figura 8 – Esquema de funcionamento do SKPM. [11]

Tanto SKM quanto EFM dão informações sobre propriedades elétricas da amostra. Mas a primeira serve para medir o potencial de superfície da amostra enquanto a segunda serve para detectar cargas e medir a polarização elétrica da amostra.

2.2 – Microscopia Ótica

A técnica de Microscopia Ótica é muito utilizada para caracterização preliminar de amostras de materiais bidimensionais. O funcionamento de um microscópio ótico é baseado em um conjunto de lentes fabricadas de vidro, ou cristal, e uma fonte de luz. Para formar a imagem aumentada da amostra, o microscópio ótico conta com uma lente objetiva (lente apontada para a amostra) e uma ocular (lente na saída do microscópio), colocadas nas extremidades opostas de um tubo conhecido como canhão. O movimento de extensão e encurtamento do tubo é responsável pela aproximação ou afastamento do conjunto objetiva e ocular [12].

O microscópio utilizado nesse trabalho é um microscópio ótico com quatro lentes objetivas diferentes, com ampliação de 10x, 25x, 40x e 100x. É equipado com uma câmera remota, acoplada na entrada da lente ocular,

podendo assim capturar imagens feitas em uma busca de varredura no monitor de um computador.

2.3 – Difração de Raios-X

Existem inúmeras técnicas de caracterização de materiais, entre elas a técnica de Difração de Raios-X, que Albers e colaboradores mostram que é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos [13 - 14].

Estruturas atômicas têm planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Se incidirmos um feixe de raio-X em um cristal, a interação do feixe com os átomos do cristal dará origem a um fenômeno de difração de raio-X.

Essa técnica permite a identificação do material e sua fase cristalina, bem como a presença de contaminações. Ela determina os parâmetros cristalinos que são características de cada material. Conforme mostrado na figura 9.

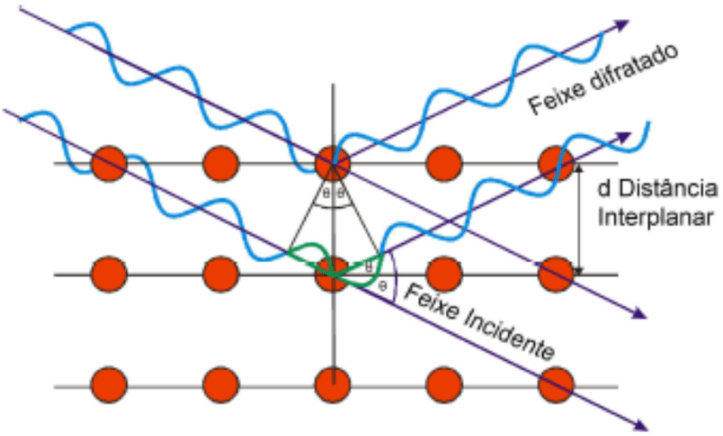

Figura 9 – Esquema demonstrando a Lei de Bragg (4).

O efeito ocorre segundo a Lei de Bragg mostrada na equação (4), o que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \qquad (4)$$

onde:

- n: número inteiro;
- λ: comprimento de onda dos raios-X incidentes;
- d: distância interplanar;
- θ: ângulo de difração.

2.4 - Referências

[1] MIRONOV, V. L., Fundamentals of scanning probe microscopy. **The Russian Academy of Sciences**, 2004.

[2] CHIQUITO A. J. et al. O Potencial de Lennard-Jones: Aplicação à Moléculas Diatômicas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 21, no. 2, Junho, 1999.

[3] BARBOZA, A. P. M. Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por microscopia de varredura por sonda. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

[4] BONNELL D. A., Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques, and Applications, Wiley-VCH, **New York**, EUA, 2001.

[5] PRADO, M. C., Utilização de Ácidos Fosfônicos para Decoração e Crescimento de Nanoestruturas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

[6] SABADI, M. *et al.,* Structural and Nanomechanical Properties of Paperboard Coatings Studied by Peak Force Tapping Atomic Force Microscopy. **ACS applied materials and interfaces**, 4, 10, 5534, 2012.

[7] SAHIN, O.; ERINA, N. High-resolution and large dynamic range nanomechanical mapping in tapping-mode atomic force microscopy. **Nanotechonology**, 19, 44, 445717, 2008.

[8] FOSTER, B. New Atomic Force Microscopy (AFM) Approaches Life Sciences Gently, Quantitatively, and Correlatively. **American laboratory**, 44, 4, 24, 2012.

[9] PITTENGER, B.; ERINA, N.; SU, C. Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM. **Application note Veeco Instruments Inc**, 1, 2010.

[10] HUA, Y. PeakForce - QNM Advanced Applications Training 2014. **Bruker. USA.** 2014.

[11] ARAÚJO K. A. S. Estudo de propriedades ópticas de filmes finos de polímeros conjugados e bicamada polimérica; Dissertação na Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG; 2013.

[12] WALTER A. M.; Microscopia dos Materiais; edição da Sociedade de Microscopia e Microanálise do Brasil Uma introdução; ed. **e-papers**; 2002.

[13] ALBERS A. P. F. *et al.,* A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica** 48, 305, 34, 2002.

[14] CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. **John Wiley & Sons**, Inc., 2002.

Capítulo 3

Resultados Experimentais e Discussões

A seguir serão descritos os detalhes e os resultados experimentais obtidos na produção e caracterização eletromecânica de sulfeto de chumbo. A maioria das medidas foi conduzida utilizando as técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda.

3.1 – Caracterização da amostra bulk

A investigação do cristal de sulfeto de chumbo, apresentado no Capítulo 1, foi feita pela técnica de Difração de Raio-X com o objetivo de averiguar sua composição química e estrutura cristalina, já que o material para estudo foi fornecido em sua forma bruta.

Os dados obtidos mostram que o cristal (Figura 1(a)) possui a composição (PbS), em um arranjo estrutural cúbico (Figura 1(b)). O difratograma confirma sua composição, como mostrado na figura 1(c), de acordo com Noda e colaboradores [1]. A densidade calculada de 7.32 g/cm^3 [1].

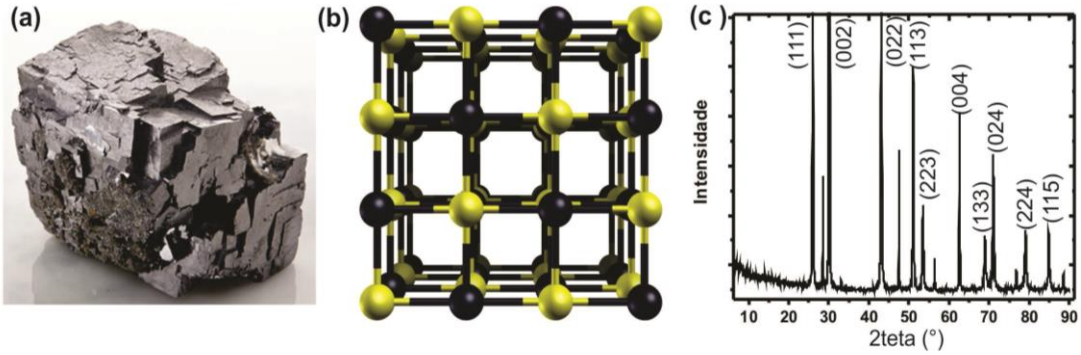

Figura 1 – (a) Fotografia do cristal de PbS em sua forma natural. (b) Supercélula unitária cúbica. Esferas pretas representam o chumbo e amarelas representam o enxofre. (c) Espectro da Difração de raios-X do cristal. Medidas realizadas por Alexandre de Melo Moreira (DF/UFMG). As identificações dos planos cristalográficos correspondentes ao sulfeto de chumbo estão indicadas na figura.

3.2 - Detalhes Experimentais e Discussões

3.2.1 - Preparação das amostras

As amostras foram preparadas pelo método de esfoliação mecânica do *bulk* em substrato de silício dopado, coberto por uma camada de 300 nm de óxido de silício, crescido termicamente. O procedimento consiste em depositar uma pequena porção do material granulado ou parte do floco em uma fita apropriada (Figura 2 (a, b)). Em seguida, o material é espalhado em toda a fita, como mostrado na parte (c) da figura e transferido para o substrato (Fig. 2(d)) [3].

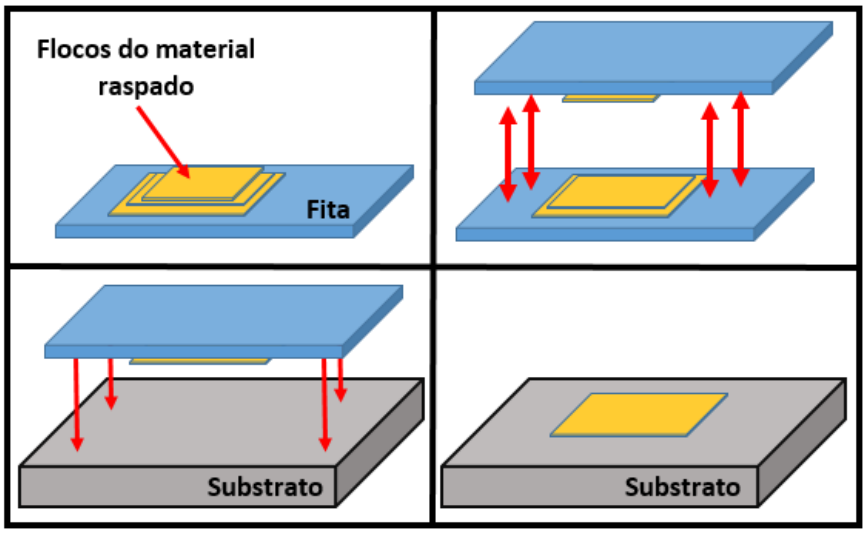

Figura 2 – Representação do processo de esfoliação mecânica. (a) Raspagem do material sobre a fita adesiva própria para esfoliação, (b) material depositado em uma região da fita adesiva, (c) movimentos repetitivos de abrir e fechar a fita para clivagem das camadas e (d) deposição dos flocos no substrato de SiOx.

Para transferir o material da fita para o substrato, basta criar um contato mecânico entre a face onde estão as camadas e o substrato, como demonstrado na parte (d) da figura 2. Existem outros métodos de esfoliação e formas diferentes de transferir o material para o substrato que envolve o aquecimento do mesmo [4]. Este último procedimento também foi testado neste trabalho e os resultados serão apresentados a seguir.

Uma vez preparada a amostra, o silício é colado, utilizando uma fita de carbono ou tinta prata, numa placa metálica específica para medidas no microscópio de SPM. Camadas de espessuras variadas foram identificadas utilizando microscopia ótica e, então, investigadas por SPM.

3.2.2 - Caracterização das amostras por Microscopia Ótica

O processo de esfoliação mecânica se mostrou bastante eficiente para obtenção de flocos de sulfeto de chumbo. O resultado é inédito. Nenhum trabalho anterior mostra amostras desse material, na escala nanométrica, por esse procedimento de esfoliação com fita.

Uma vez preparada, é feita uma caracterização em um microscópio ótico para mapear os flocos depositados naquele substrato. Trata-se de uma etapa de seleção, onde se observa a quantidade e distribuição de flocos através de suas cores; diretamente relacionadas com sua altura. Vemos na figura 3 imagens de

microscopia ótica (MO) de diferentes regiões em uma amostra típica de sulfeto de chumbo.

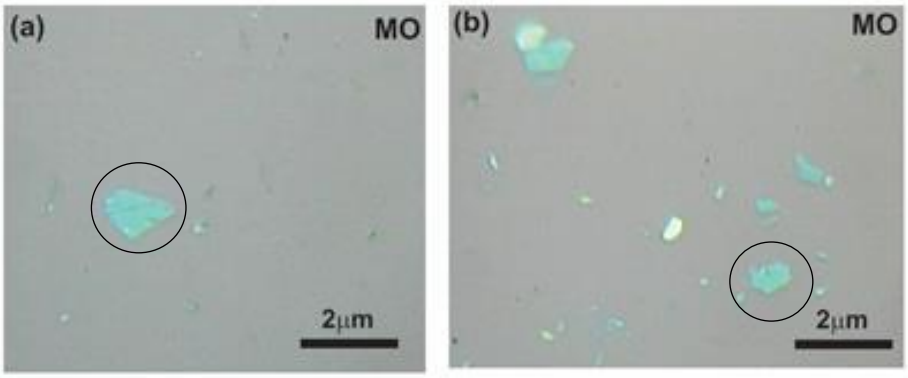

Figura 3 – Imagens óticas de flocos de PbS, esfoliados mecanicamente em substrato de óxido de silício.

3.2.3 - Caracterização Morfológica das amostras por Microscopia de Varredura por Sonda

As medidas de SPM foram realizadas em umidade ambiente. Neste trabalho, foram empregados os seguintes equipamentos: o microscópio Nanoscope MultiMode SPM, da Bruker (DF-UFMG) e um microscópio XE70 SPM da Park Instruments (Nano Lab – UFOP).

Sondas de silício dopadas, com constante de mola nominal k ~ 5 N/m, raio R ~ 15 nm e frequência de ressonância ω_0 ~ 250 kHz foram empregadas para caracterização morfológica das amostras. As medidas de topografia foram feitas no Nano Lab/UFOP, Laboratório coordenado pelo prof. Fernando Gabriel Araújo. Para medidas elétricas (SKPM e EFM), utilizamos sondas de silício cobertas por um filme fino de cromo-ouro (CSC37 Cr/Au) com constante k ~ 0,8 N/m, raio R ~ 8 nm e frequência de ressonância ω_0 ~ 40 kHz. Algumas medidas elétricas e todas as medidas utilizando o PFQNM (já descritas no capítulo anterior) foram feitas no Laboratório de Nanoscopia, coordenado pelo prof. Bernardo R. A. Neves, do Departamento de Física da UFMG, colaborador deste projeto.

A figura 4 (a) representa uma área onde é possível observar flocos de 3 cores diferentes. Após as análises por AFM mostradas nas partes (b), (c) e (d) da figura 4 podemos observar, qualitativamente, que as cores estão associadas às alturas. Tons de azul como o identificado por “1”, têm alturas que variam de 4

nm a 12 nm (flocos com menos de 4 nm são difíceis de detectar com microscopia ótica). Tons identificados por “2” possuem alturas que variam de 13 nm a 30 nm. E flocos de cores como a representada em “3”, têm alturas de 31 nm a 50 nm. Tons amarelos têm alturas superiores a 80 nm.

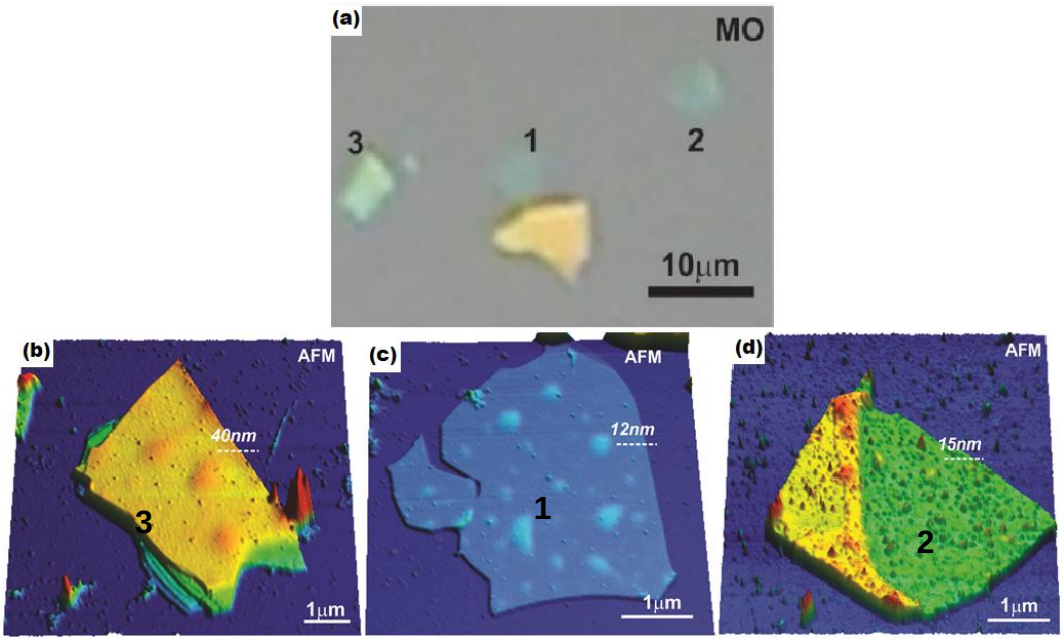

Figura 4 – (a) Imagem ótica de flocos de PbS de diferentes alturas. (b-d) Medidas de AFM dos flocos mostrando as respectivas alturas dos mesmos.

Durante a análise morfológica dos flocos, além da relação cor/altura, observamos a presença de estruturas que poderiam ser resíduos provenientes da cola da fita, utilizada para esfoliação, ou oxidação no material conforme mostrado na figura 5, devido à alta reatividade dos sulfetos presentes na estrutura [5]. Ambas hipóteses foram investigadas através da realização de um tratamento químico das amostras. Para verificação da presença de cola, colocamos a amostra em banho de acetona ou submetemos a tratamentos térmicos [6-7]. O ácido nítrico é utilizado em processos envolvendo o PbS oxidado [8].

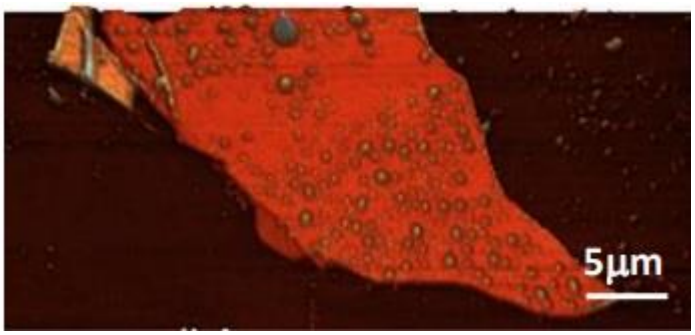

Figura 5 – Imagem de AFM mostrando a contaminação nos flocos de PbS.

A - Tratamento Químico: Acetona

Como a primeira hipótese levantada foi a de resíduos de cola na superfície do material, colocamos a amostra imersa em um banho de acetona. A acetona é utilizada para limpeza de semicondutores. A figura 6 mostra o resultado obtido para um floco de 26 nm. Foram feitas medidas topográficas das amostras antes e depois de submetê-las ao banho. Analisando os resultados é possível notar que não houve mudanças significativas na amostra. Esta conclusão é um indício de que a "contaminação", que afeta a superfície dos flocos, não é cola. Isso porque se fosse cola, ela teria reagido quimicamente com a acetona, alterando sua conformação na superfície.

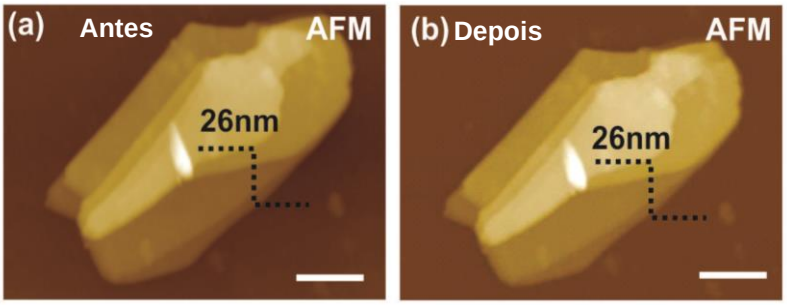

Figura 6 – Tratamento da amostra em banho de acetona por 5min. Imagem de AFM do floco (a) antes da limpeza e (b) após a limpeza. A barra lateral é de 1µm.

B - Tratamento Químico: Ácido Nítrico

Como a acetona não foi capaz de alterar a morfologia das amostras fez-se uma busca por tratamentos químicos específicos. É comum a utilização de ácidos para limpeza de superfícies de PbS [8]. Nesse sentido, utilizamos uma solução de ácido nítrico 10% para tentar limpar a superfície dos flocos, tratando a contaminação como uma oxidação da superfície. O tratamento foi feito por 1

minuto. A figura 7 mostra o resultado obtido. Foram feitas medidas topográficas das amostras antes e depois de submetê-las ao banho em ácido.

Após a realização dos experimentos, o AFM não revelou nenhuma mudança considerável, como podemos observar na figura 7B, a altura do floco continua em 19 nm como mostrado na figura 7A e apresenta as mesmas contaminações na superfície após o banho.

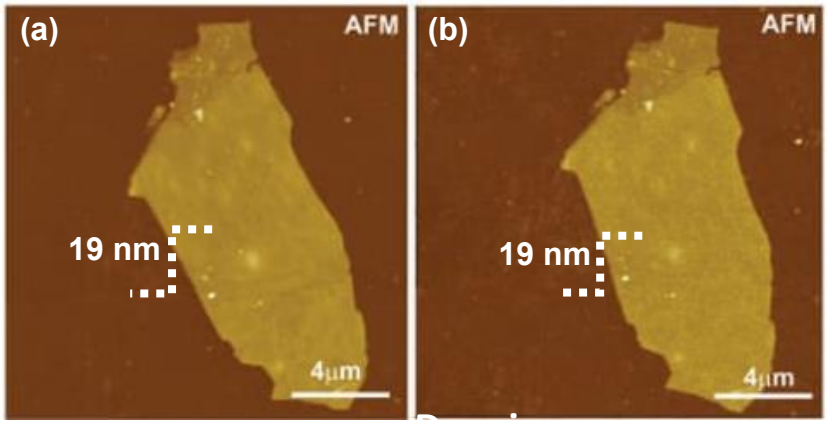

Figura 7 – Imagens de AFM antes (a) e depois (b) de deixar a amostra em banho de ácido Nítrico 10% por 1min. Os *insets* são imagens de microscopia ótica dos respectivos flocos.

C - Tratamento Térmico

Na tentativa de eliminar possíveis contaminações da superfície dos flocos esfoliados mecanicamente, foram feitas medidas topográficas das amostras antes e depois de submetê-las a um tratamento térmico. A ideia era verificar o desaparecimento das irregularidades da superfície, caso fossem cola residual do processo de esfoliação.

O experimento foi realizado em 3 amostras submetidas à temperatura de 300°C por tempos diferentes: 15 minutos, 45 minutos e 90 minutos. Na amostra de 15 minutos, não houve modificações perceptíveis. A amostra que ficou por 45 minutos apresentou mudanças de altura. Na terceira amostra, que ficou 90 minutos no forno, os flocos desapareceram, possivelmente pela queima dos mesmos. Assim, optamos por prosseguir com o teste deixando as amostras 45 minutos no forno.

A figura 8 mostra o resultado obtido. Em (a) temos a imagem do floco antes do processo de aquecimento e em (b) após o aquecimento.

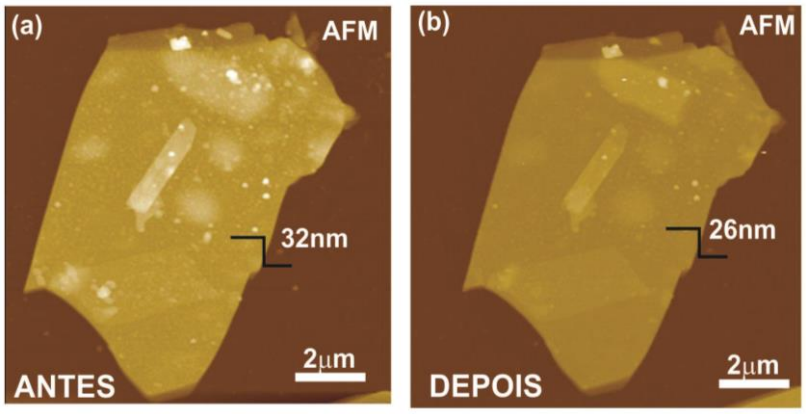

Figura 8 – Imagem de AFM de um floco de PbS mecanicamente esfoliado. (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico. O aquecimento foi feito em T = 300 °C por 45 minutos. A escala de cores é a mesma nas duas imagens.

Uma análise da imagem mostra uma redução de cerca de 20% na altura do floco. Em termos de "limpeza" da superfície, não foram notadas alterações significativas, indicando não se tratar de contaminação por cola e, sim, de modificação da superfície. Tendo em vista que uma das aplicações mais relevantes de materiais 2D está na fabricação de dispositivos eletrônicos, é importante entender o mecanismo associado a essa redução. O fato é que, para fabricação de dispositivos, é necessário processar as amostras em temperaturas da ordem de 300 °C. Assim, foram feitos estudos em flocos diferentes para verificar se haveria um efeito da altura inicial do floco na redução percentual observada após o aquecimento. A figura 9 mostra o resultado obtido. Analisamos flocos cujas alturas variavam de 15 nm a 870 nm.

A variação percentual média de altura é de 16%. Estudos na literatura mostram que a redução pode estar associada ao processo de ustulação do PbS [7]. O material perde átomos de enxofre (S) e adquire átomos de oxigênio (O).

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$$

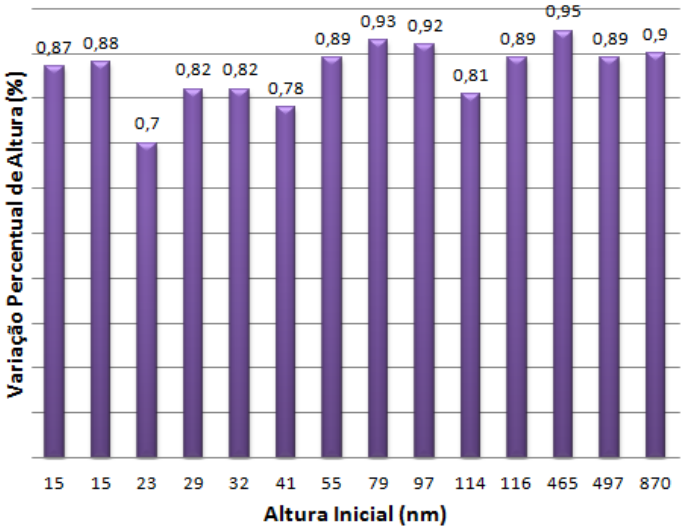

Figura 9 – Variação percentual de altura após o tratamento térmico das amostras. T = 300 °C por 45 minutos.

Conforme mencionado anteriormente, esse resultado é bastante interessante para aplicação do PbS em trabalhos futuros com o material. Aqui, apenas confirmamos que o efeito de variação de altura também ocorre na escala nanométrica.

3.2.4 - Caracterização Elétrica das amostras por Microscopia de Varredura por Sonda

Como mencionado no Capítulo 2 deste trabalho, é possível usar técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda para fazer uma caracterização elétrica local de amostras. Aqui, usamos Microscopia de Força Elétrica (EFM) para realizar uma caracterização elétrica de camadas de PbS depositadas sobre óxido de silício. Durante uma imagem de EFM são feitas, simultaneamente: uma imagem de topografia e uma imagem que mede a resposta elétrica do sistema. Tal resposta é dada em termos da variação de frequência de oscilação da alavanca ($\Delta\omega$). Em imagens de EFM onde $\Delta\omega < 0$ a imagem ficará mais escura em relação ao substrato e para $\Delta\omega > 0$ a imagem ficará mais clara. A variação na frequência de oscilação é produzida pelo gradiente de força elétrica do sistema ponta-amostra. A figura 10 mostra uma imagem típica das amostras com as quais trabalhamos neste projeto.

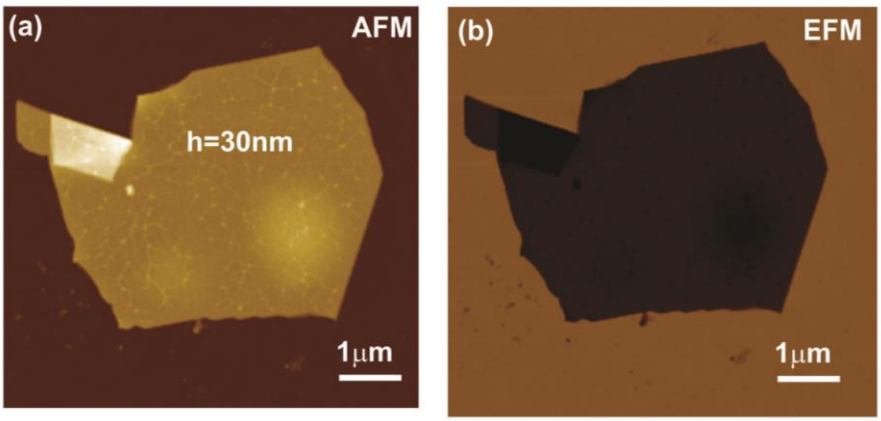

Figura 10 – (a) Imagem topográfica de um floco de PbS em SiOx. (b) Imagem de EFM do mesmo floco. VEFM = 8 V z = 50 nm.

Sabemos que a equação fundamental do EFM é dada por [9]:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k}\frac{\partial F}{\partial z}. \quad (1)$$

Se existirem cargas permanentes (q) na amostra a força pode ser expressa por [9]:

$$F = \frac{q q_{sonda}}{4\pi\varepsilon_0 z^2} - \frac{1}{2}\frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{dz}}V^2, \quad (2)$$

onde $q_{sonda} = -q + CV$ é a carga na sonda, induzida pela carga na amostra q, supondo uma aproximação plano-esfera e sendo a sonda condutora. A figura 11 representa, esquematicamente, a distribuição dessas cargas nessa situação.

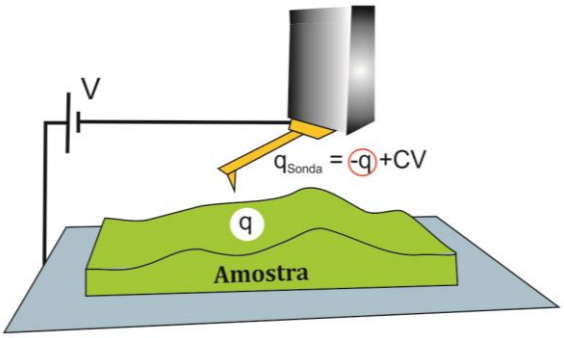

Figura 11 – Esquema mostrando a distribuição de cargas na sonda condutora de EFM e em uma amostra também condutora [10].

Levando q_{sonda}em (2), teremos:

$$F = \frac{q(-q+\mathrm{CV})}{4\pi\varepsilon_0 z^2} - \frac{1}{2}\frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{dz}}V^2. \quad (3)$$

Derivando essa expressão e substituindo em (1) chegamos à:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k}\left[\frac{q^2}{2\pi\varepsilon_0 z^3} + \frac{\mathrm{qV}}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\partial C/\partial z}{z^2} - \frac{2C}{z^3}\right) - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}V^2\right], \quad (4)$$

onde ω_0 é a frequência natural de oscilação, k é a constante elástica da alavanca, q é a carga presente na amostra, C a capacitância do sistema e z a distância sonda-amostra durante a segunda passagem (medida de EFM).

A medida também pode ser feita em termos da fase de oscilação da alavanca (Δϕ). Para isso basta convertermos o sinal:

$$\Delta\omega = \frac{-\omega_0}{2Q}\Delta\phi \quad (5)$$

onde Q é o fator de qualidade da alavanca.

Independentemente do tipo de análise, em fase ou em frequência, podemos perceber que, na ausência de cargas na amostra $(q = 0)$ existe uma relação entre o sinal medido a partir da imagem de EFM (Δω), a capacitância do sistema sonda amostra (C) e tensão de polarização aplicada (V).

A - Polarização das amostras

Com base na equação 4, para um material típico descarregado (q = 0), a variação de frequência/fase é proporcional ao quadrado da tensão de polarização aplicada. A figura 12 mostra uma medida de polarização típica em uma amostra de grafeno descarregado.

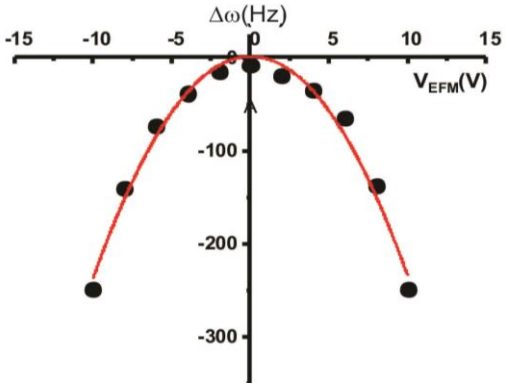

Figura 12 – Variação da polarização da amostra em função da tensão aplicada para uma amostra de poucas camadas de grafeno. Z = 50nm. A linha vermelha é um ajuste dos dados experimentais confirmando o comportamento parabólico previsto pela equação 2.

Na figura 13, temos uma análise, em fase (Δϕ), do sinal elétrico do PbS em relação ao substrato. É possível notar que, ao contrário do esperado, a resposta elétrica do PbS é anômala, dependente da polaridade da sonda. Para tensões negativas, Δϕ se desloca para valores positivos (sinal claro (Fig. 13(b)). Para tensões positivas, o sinal é escuro (Δϕ se desloca para valores mais negativos) conforme mostrado na parte (c) da figura 13.

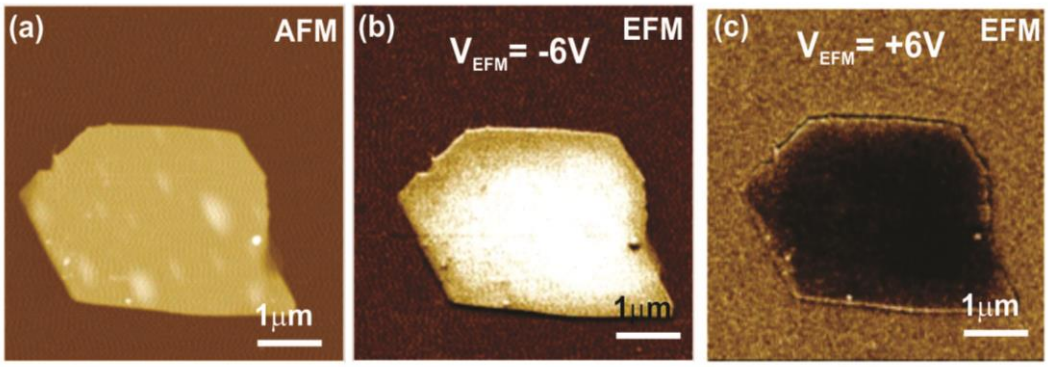

Figura 13 – Imagens de AFM (a) e EFM de um floco com poucas camadas de PbS em (b) V_{EFM} = -6V e (c) V_{EFM} = +6V. Z = 50 nm.

Analisando a parte (b) da figura, na qual a tensão aplicada é negativa, vemos um deslocamento em fase positivo na região da camada de PbS (que aparece mais claro na imagem), se comparada com o SiOx. Nesse caso, temos uma interação (atrativa) sonda-PbS menor do que a interação sonda-substrato. Já em (c) o sinal mais escuro é uma assinatura de uma interação (atrativa) maior entre o PbS e a sonda se comparada com a interação, também atrativa, entre a sonda e o substrato [10-13].

Uma análise mais cuidadosa foi feita, medindo a mesma região do floco, variando a tensão de polarização entre a ponta e a amostra [14]. A figura 14 mostra o resultado obtido.

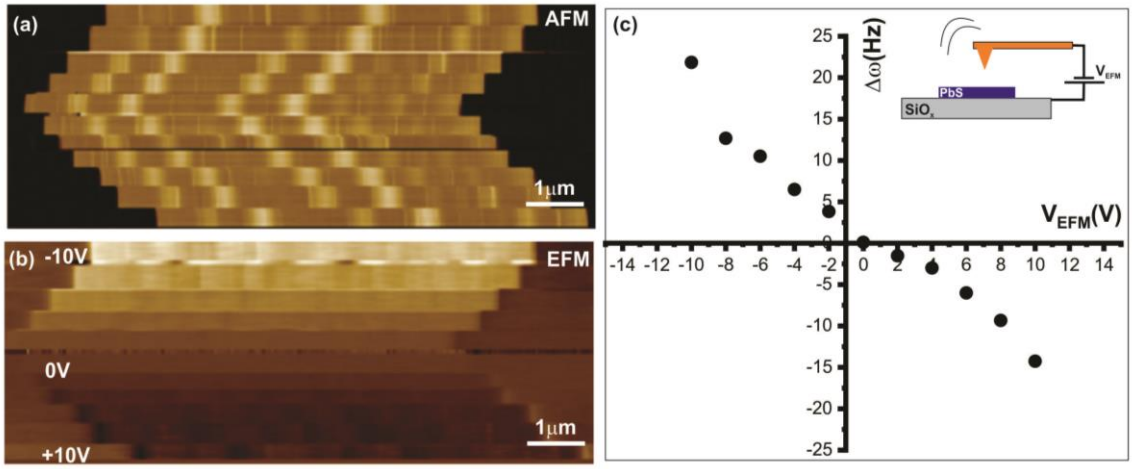

Figura 14 – Imagens de AFM (a) e EFM (b) de um floco com poucas camadas de PbS variando a tensão de polarização. Em (c) o gráfico apresenta os valores de variação de frequência em função da tensão aplicada V_{EFM}. O *inset* é uma representação esquemática do sistema de medida.

B – Efeito do Aquecimento

Um estudo envolvendo a polarização de amostras antes e depois do processo de aquecimento também foi realizado. A figura 15 mostra o floco da figura 12 após passar por um tratamento térmico. O aquecimento foi feito em T = 300°C por 45 minutos.

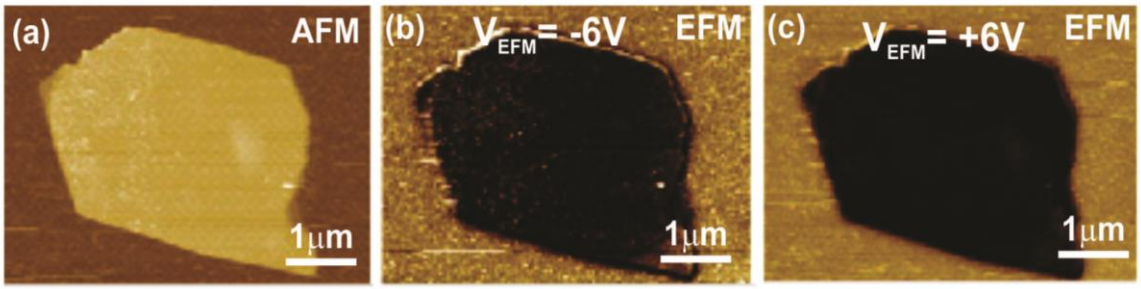

Figura 15 – Imagens de AFM (a) e EFM de um floco com poucas camadas de PbS após tratamento térmico em (b) V_{EFM} = -6 V e (c) V_{EFM} = +6 V com Z = 50 nm**.**

Aqui é possível notar que, após o tratamento térmico, ocorre uma mudança no sinal observado. Aparentemente, a dependência do sinal com a polaridade da sonda diminuiu. Ambas as polaridades geram sinais atrativos $\Delta\omega > 0$. Este resultado nos levou à realização de um experimento para verificar o efeito da altura no floco no sinal de polarização, antes e depois do processo de aquecimento em diferentes amostras. Os resultados estão mostrados na figura 16.

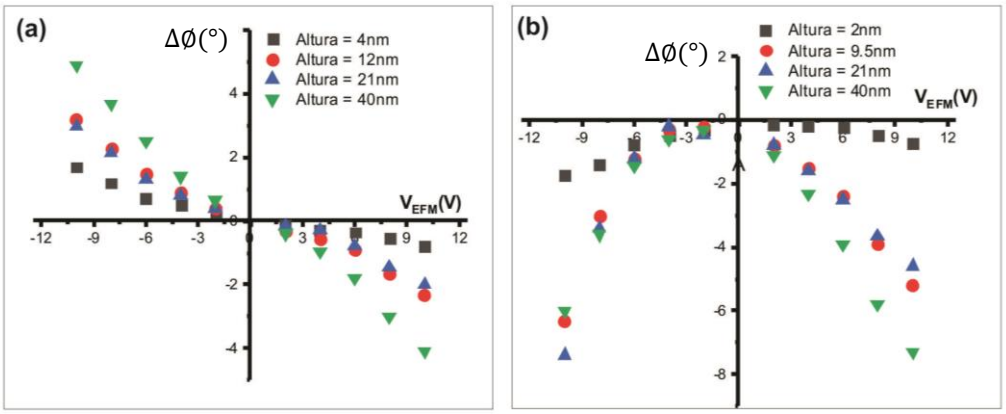

Figura 16 – Análise do sinal de polarização em relação ao substrato: (a) para flocos de altura diferentes sem aquecimento. (b) para flocos de alturas diferentes após o aquecimento.

Nota-se que o processo de aquecimento leva a uma mudança de comportamento, mediante a polarização da amostra, independente da altura do floco. Flocos mais espessos apresentam um sinal mais forte e flocos mais finos

um sinal mais fraco. Entretanto ambos os sinais seguem o mesmo comportamento durante a polarização.

Uma hipótese plausível para a origem da resposta anômala é a influência de uma na camada de água interfacial conforme mostra a Figura 17, confinada entre as camadas de PbS e o substrato de SiOx. O confinamento físico e a característica polar tanto do PbS quanto do SiOx podem induzir uma polarização preferencial das moléculas de água, mudando a resposta elétrica do sistema. De fato, já foi mostrado na literatura que moléculas de água na superfície de substratos de SiOx/Si são capazes de produzir mudanças na resposta elétrica nas camadas de h-BN [15].

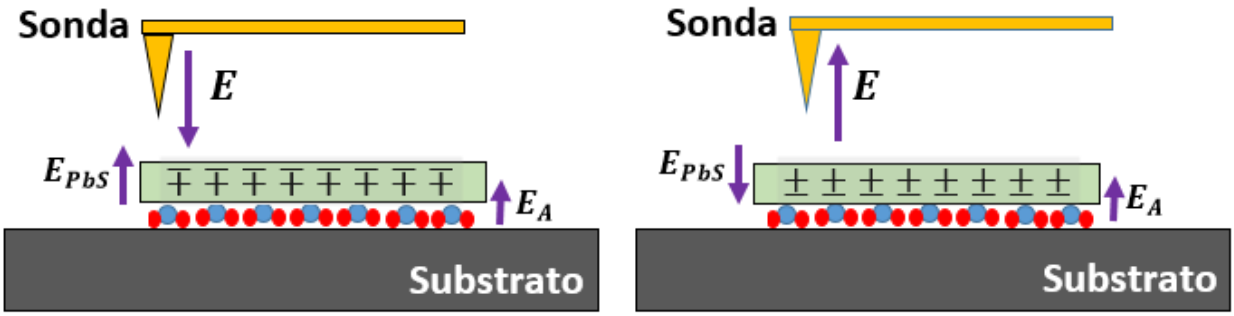

Figura 17 – Esquema hipotético, demonstrando a influência do campo elétrico da água durante a polarização, nos campos elétricos da sonada e da amostra. Adaptado da referência [15].

Embora o resultado seja bastante similar aquele observado por Oliveira e colaboradores para amostras de h-BN [15], no caso do PbS podemos ter mais de uma fenomenologia envolvida. Além do confinamento de água [15] ainda temos o efeito de redução na espessura dos flocos discutido na seção anterior. Será necessário realizar mais medidas na tentativa de estabelecer um modelo fenomenológico para polarização de PbS na escala nanométrica. Cálculos por primeiros princípios, realizados em colaboração com pesquisadores teóricos, podem contribuir para a definição dos efeitos observados.

3.2.4 - Estudo de transição de fase via pressão

Como discutimos no Capítulo 1 deste projeto, Adeleke e colaboradores, previram uma transição de fase no cristal de PbS induzida por pressão [17]. Trata-se de um trabalho teórico, sem verificação experimental.

Utilizamos este trabalho como motivação para a realização de um experimento que, possivelmente, comprova a hipótese de transição, mas é

necessário realizar mais alguns experimentos para melhor avaliação. Como o microscópio da UFOP não possui o modo necessário para aplicar a pressão na amostra, essas medidas foram realizadas no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG. Para isso, realizamos um experimento dividido em três etapas:

Etapa 1 – Inicialmente é feita uma medida de Microscopia de Potencial de Superfície (SKM) da amostra. Essa técnica foi descrita no Capítulo 2.

Etapa 2 – Em seguida, uma área específica da amostra é comprimida no modo *Peak Force* com uma força controlada. Essa medida é feita de modo a garantir que toda a área seja submetida a força (pressão) fixa sem ocorrencia de cisalhamento.

Etapa 3 – Por fim, medimos, novamente, o sinal de SKM da amostra. Uma maneira de mostrar que houve transição de fase é verificar uma mudança no potencial de superfície da região submetida à pressão [18].

Uma medida preliminar foi feita em um floco de PbS de 17 nm sem nenhum tratamento térmico ou químico. A parte (a) figura 18 mostra a imagem topográfica do floco. É importante notar que existem umas estruturas circulares em sua superfície. Na parte (b) da figura, a imagem de contraste de fase, homogênea, nos permite descartar que essas estruturas sejam contaminações na superfície da amostra. Trata-se, possivelmente, de bolhas de ar, que se formam durante o processo de deposição dos flocos no substrato. Em (c) temos a medida de potencial de superfície antes da compressão do floco. Aplicamos uma pressão da ordem 28 GPa na região demarcada (quadrado em (c)). Em (d) temos a medida de SKM após a aplicação de pressão. Fica bastante evidente que houve uma modificação no sinal elétrico medido. A medida de potencial de superfície se desloca para valores menores (mais escuros). Ainda são necessários mais testes para observar se os efeitos são permanentes ou reversíveis.

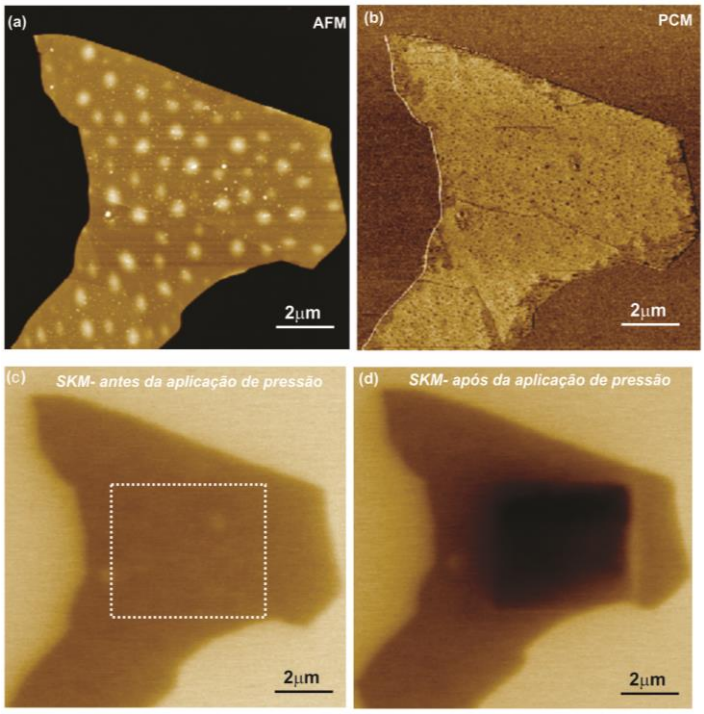

Figura 18 – (a) Imagem topográfica do floco. (b) Imagem de contraste de fase. (c) Medida de SKPM antes da pressão aplicada. (d) Medida de SKPM após a pressão aplicada na região demarcada pelo quadrado pontilhado em (c).

Esse resultado é um indício bastante forte que, de fato, existe uma alteração na estrutura da galena induzida por pressão. Experimentos envolvendo a variação da força compressiva e espessura do floco precisam ser realizados para confirmação dos resultados. Além disso, verificaremos a reversibilidade do efeito, acompanhando o comportamento da amostra em função do tempo.

3.3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] NODA Y., *et al*, *Acta* rystallographica, **Section *C***, 43, 1443, 1987.

[2] KUMAR S., *et al.* Characterization of vacuum evaporated PbS thin films; **Phyica B**, 2002.

[3] GEIM, A. K.; GRIOGORIEVA, V. Van der Waals heterostrucures. **Nature - International Journal of Science**, 499, 419, 2013.

[4] HUANG Y. *et al*. Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials **ACSNano.** 9, 11, 10612, 2015.

[5] PECINA, E.T.; URIBE, A.; NAVA, F.; FINCH, J.A. The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems. **Minerals Engeneering**, 19, 172, 2006.

[6] CHANG LIN Y. *et al*. Graphene Annealing: How Clean Can It Be, **Nano Lett**., 12, 1, 414, 2012.

[7] SOBRAL G. S. *et al*. Metalurgia do Chumbo Processos de Produção e Refino, **Santo Amaro**, 2012.

[8] LEITE W. F., Dissolução de Óxidos Formados a Altas Temperaturas nos Aços Elétricos Variando-se a Temperatura e Concentração da Solução Ácida na Decapage, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 2008.

[9] BONNEL D. A. L. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications. **Wiley-VCH**, New York, 2nd edition, 2001.

[10] BARBOZA, A. P. M. Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por microscopia de varredura por sonda. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

[11] BARBOZA A. P. M., GOMES A. P., CHACHAM H., and NEVES B. R. A. Probing electric characteristics and sorting out metallic from semiconducting carbon nanotubes. **Carbon**, 48, 3287, 2010.

[12] LUNA M. *et al*., Adsorption of water on alkali halide surfaces studied by scanning polarization force microscopy. **J. Phys**. Chem. A, 102, 6793, 1998.

[13] HUDLET S, SAINT JEAN M., C GUTHMANN, and BERGER J. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. **Eur. Phys. J. B**, 2, 5, 1998.

[14] BARBOZA A. P. M., CHACHAM H., NEVES B. R. A.Universal Response of Single-Wall Carbon Nanotubes to Radial Compression **Phys. Rev. Lett**., 102, 025501, 2009.

[15] OLIVEIRA C. K.,"Estudo de nanoestruturas de Nitreto de Boro Hexagonal por Microscopia de Varredura por Sonda"; Tese de Doutorado; Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 42, 2012.

[16] OLIVEIRA C. K., MATOS M. J. S., MAZZONI M. S. C., CHACHAM H. and NEVES B. R. A., "Anomalous response of supported few-layer hexagonal boron nitride to DC electric elds: a confined water effect" **Nanotechnology** 23 175703, 2012.

[17] ADELEKE A. A. and YAO Y. B1-B2 phase transition mechanism and pathway of PbS under pressure **J. Chem. Phys**. 148, 104503, 2018.

[18] BARBOZA, A. P., *et al.,* Compression-Induced Modification of Boron Nitride Layers: A Conductive Two-Dimensional BN Compound. **ACS Nano**, 12, 5866, 2018.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

A seguir serão descritos as conclusões e as perspectivas deste trabalho, mostrando também participações em trabalhos de doutorandas do programa Cipharma – Programa de pós graduação de Farmácia da UFOP, que participei fazendo medições no Microscópio de Força Atômica.

Neste trabalho apresentamos estudos inéditos a respeito da obtenção de flocos de sulfeto de chumbo, na escala nanométrica, obtidos por esfoliação mecânica do bulk de PbS. Com a metodologia, foi mostrado que é possível esfoliar mecanicamente o cristal natural de maneira análoga ao que é feito para grafeno e outros materiais lamelares.

As análises experimentais foram feitas utilizando microscopia ótica e técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda: AFM, EFM, SKPM e PFQNM. A caracterização dos flocos esfoliados mostra que existe uma relação entre a cor, observada no microscópio ótico, e a altura dos flocos.

Foram realizados tratamentos químicos e térmicos, na tentativa de "limpar" as amostras de possíveis resíduos decorrentes do processo de esfoliação. Entretanto, notamos que tais resíduos não eram contaminações e, sim, possíveis modificações da superfície decorrentes de sua interação com o ambiente.

Medidas de AFM mostraram que os flocos sofrem uma redução média de altura de 16%, a qual pode estar associada à formação de PbO. A caracterização elétrica dos flocos de PbS revelaram que o material apresenta um comportamento anômalo de polarização semelhante ao que é observado em nitreto de boro hexagonal. O sinal elétrico do material varia conforme a polaridade da sonda. O efeito foi observado para flocos de espessura diferentes e desaparece após a realização de um annealing das amostras. O próximo passo é modelar a fenomenologia observada. Estudos teóricos, realizados por nossos colaboradores irão contribuir para a definição desse modelo.

Motivados por um trabalho onde os autores previam uma transição de fase no PbS, induzida por pressão, realizamos um outro experimento. Utilizamos a ponta do AFM, para pressionar uma área de floco um floco de PbS. Observamos que, de fato, ocorre uma considerável alteração em medidas de Microscopia de Potencial de Superfície (SKM) da amostra. O potencial de superfície é uma característica de cada material. Assim, valores de potenciais diferentes indicam materiais distintos. Novas medidas serão realizadas para confirmar esse resultado. Faremos, ainda, estudos envolvendo a força (pressão) mínimas necessárias para observação da transição e reversibilidade do efeito.

Vale ressaltar que esses resultados podem ser os primeiros passos para uma aplicação da galena, mecanicamente esfoliada, em dispositivos eletrônicos.

ARTIGOS EM COLABORAÇÃO

1. Poly (methylmethacrylate-co-dimethylacrylamide) coated siliconized latex urinary catheter: surface characteristics and Candida albicans biofilm inhibition.

Submetido - Colaboração Cipharma – Prof. Orlando David Henrique dos Santos, 2020.

2. Comparative physicochemical evaluation of three lipid nanocarriers with artemether and docosahexaenoic acid core: effects on breast cancer cells.

Em redação - Colaboração Cipharma - Profa. Vanessa Mosqueira, 2020.