

# Dos Átomos aos Sólidos

*Ana Luiza C. Pereira*

*Faculdade de Ciências Aplicadas - UNICAMP*



**UNICAMP**



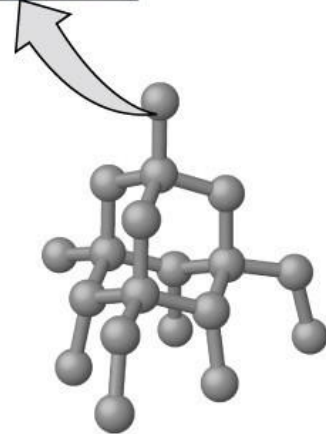
# O que veremos hoje:

- Níveis de energia em átomos isolados
- Bandas de energia em sólidos
- Por que alguns materiais conduzem eletricidade e outros não?
- Uma introdução ao grafeno e outros materiais 2D
- Alguns dos meus resultados de pesquisa recentes

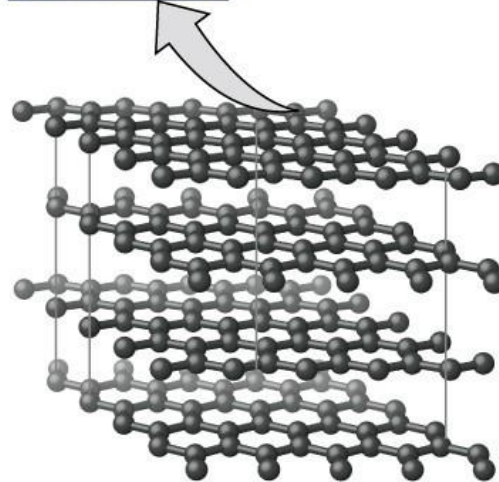
# Tudo é feito de átomos

Átomos são os blocos básicos de tudo ao nosso redor.

Falar da estrutura dos materiais é, no fundo, falar de átomos.

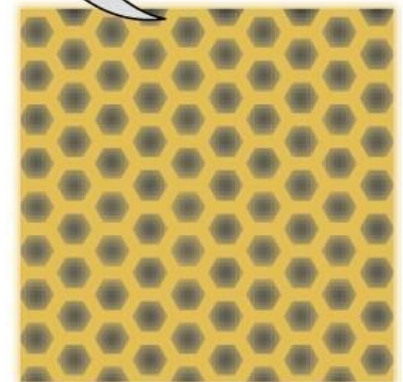
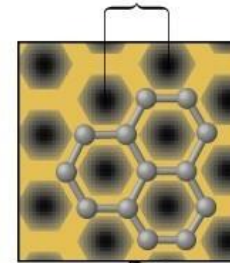


diamond



graphite

$1.4 \times 10^{-10}$  m  
Distance between  
center of atoms



Graphite surface

# Modelos Atômicos

## Dalton (1803) **Modelo da Bola de Bilhar**

Átomo é uma esfera maciça, indivisível

## Thomson (1904) **Modelo Pudim de Passas**

Descoberta do elétron. Átomo é uma esfera positiva com elétrons incrustados.

## Rutherford (1911) **Modelo Nuclear**

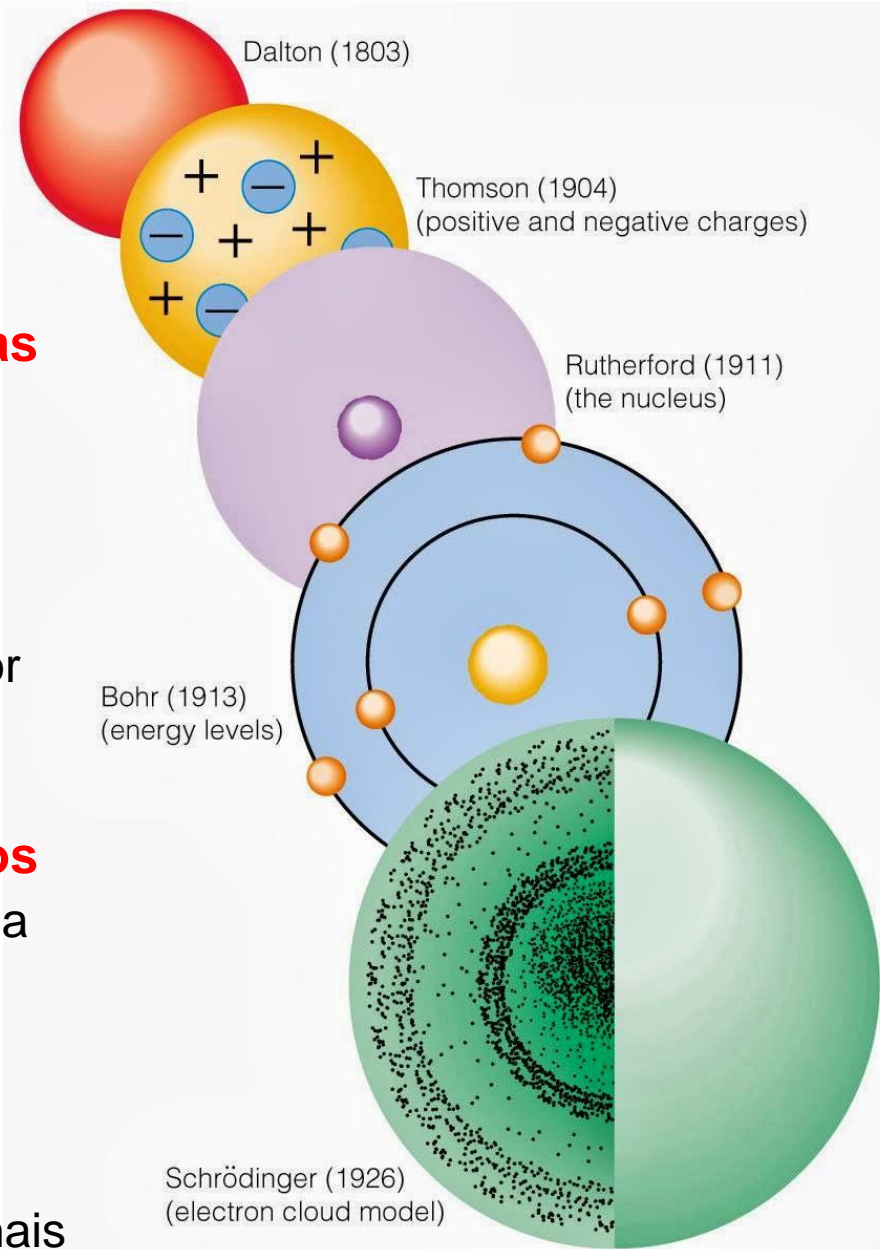
Descoberta do núcleo. Elétrons giram ao redor de um pequeno e denso núcleo positivo

## Bohr (1913) **Modelo de Níveis Eletrônicos**

Elétrons orbitam o núcleo em níveis de energia definidos. Quando um elétron muda de órbita, ele emite ou absorve energia.

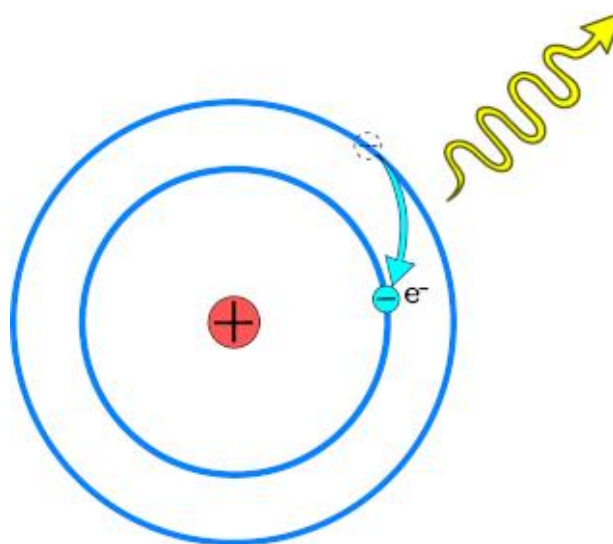
## Schrödinger (1926) **Modelo Quântico**

Densidade de probabilidade eletrônica, não mais órbitas fixas. Baseia-se na mecânica quântica

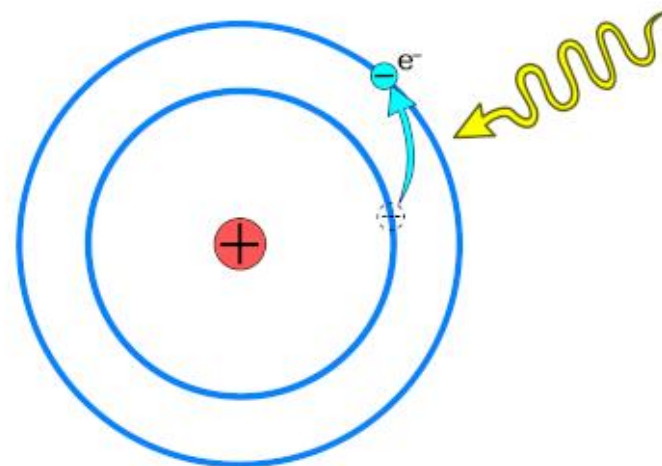


# Níveis de Energia em Átomos Isolados

Em átomos isolados, os elétrons ocupam níveis de energia bem definidos

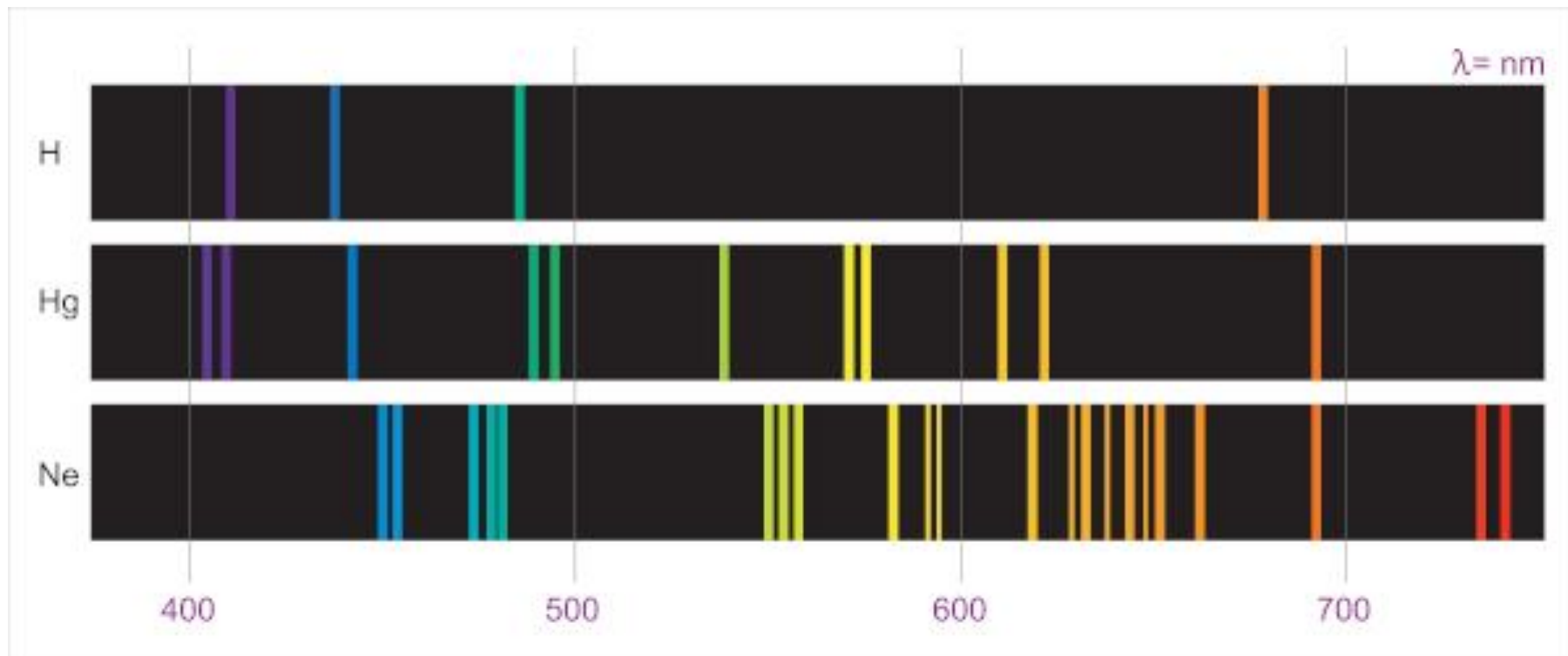


**Transições eletrônicas -  
absorvendo ou emitindo radiação  
eletromagnética (energia)**



# Níveis de Energia em Átomos Isolados

Experimentos de espectroscopia de emissão foram a base experimental do modelo atômico de Bohr para o átomo de hidrogênio: indicavam linhas bem definidas, correspondendo às energias das transições eletrônicas.

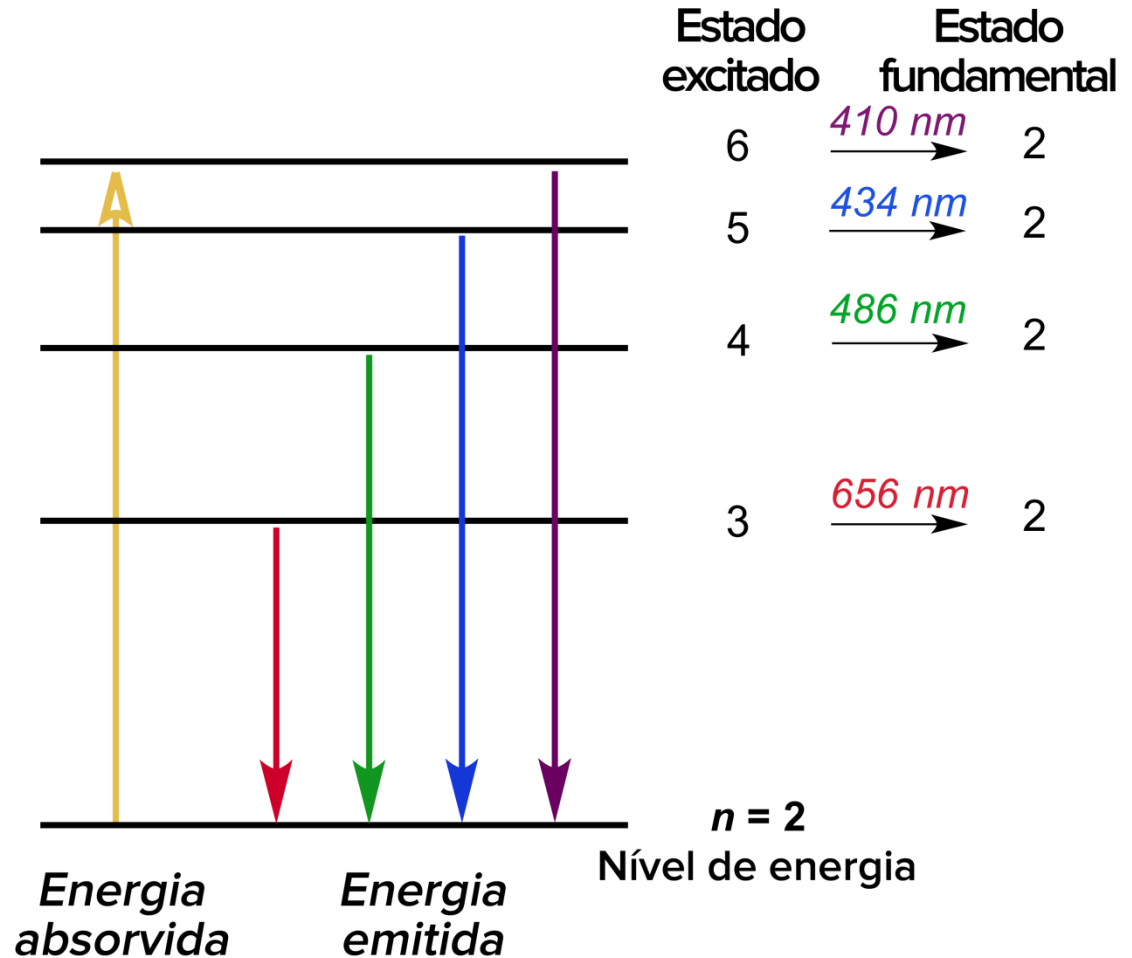


Um espectro específico para cada elemento.

# Níveis de Energia em Átomos Isolados

Bohr mostrou que as linhas do espectro de hidrogênio são resultantes das transições dos elétrons entre os níveis atômicos.

Ao retornar ao estado fundamental, o elétron emite radiação na forma de luz (cor).

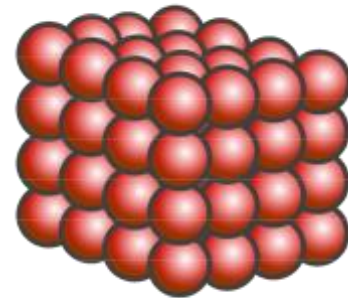


# Física do Estado Sólido

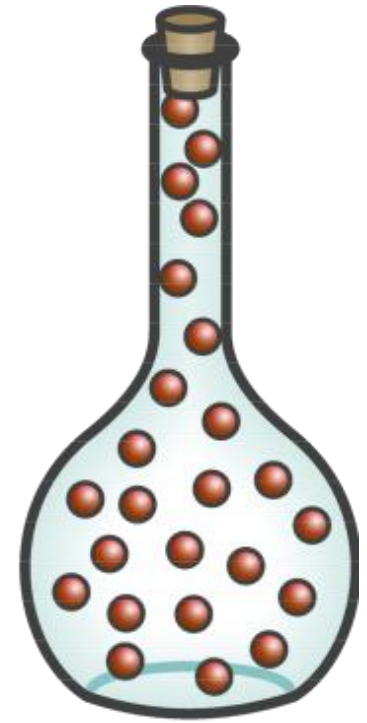
Nos gases, a distância média entre átomos é grande comparada ao seu tamanho – podem ser considerados átomos (ou moléculas) isolados. No estado sólido, a separação é comparável ao tamanho dos átomos.

A Física do Estado Sólido é uma área da física quântica onde se trata da compreensão das propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas e óticas da matéria sólida.

Vamos ver sobre Teoria de Bandas num Sólido.



sólido



gás

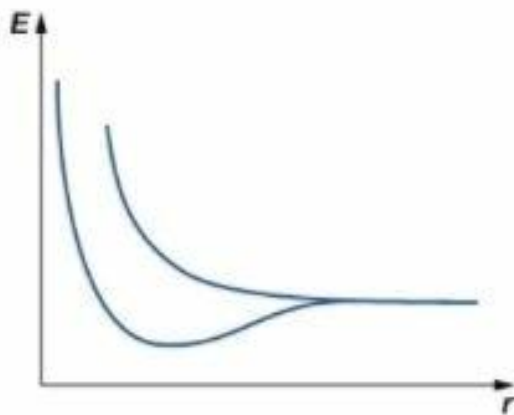


# Quando Átomos se Aproximam

**Quando átomos se juntam para formar sólidos:**  
Os níveis de energia começam a interagir. Eles se dividem e criam "bandas de energia".

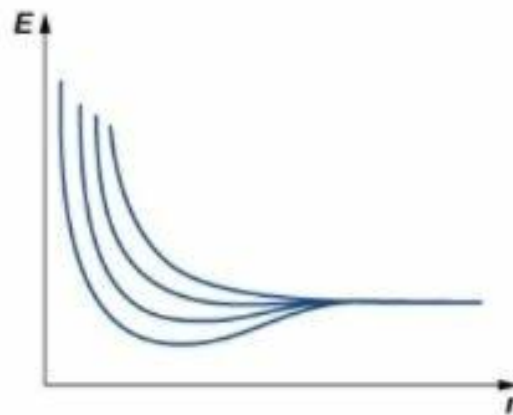
Níveis de energia em função da distância interatômica:

(a) 2 átomos



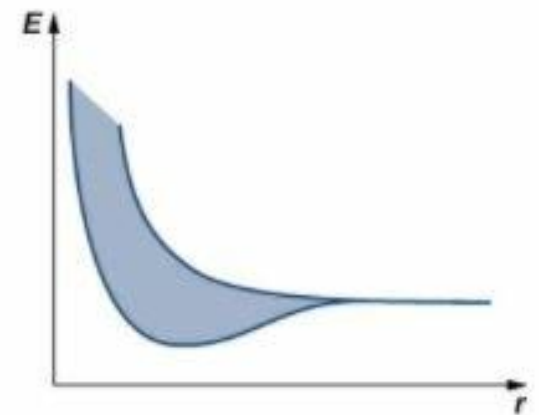
(a)

(b) 4 átomos



(b)

(c) muitos átomos

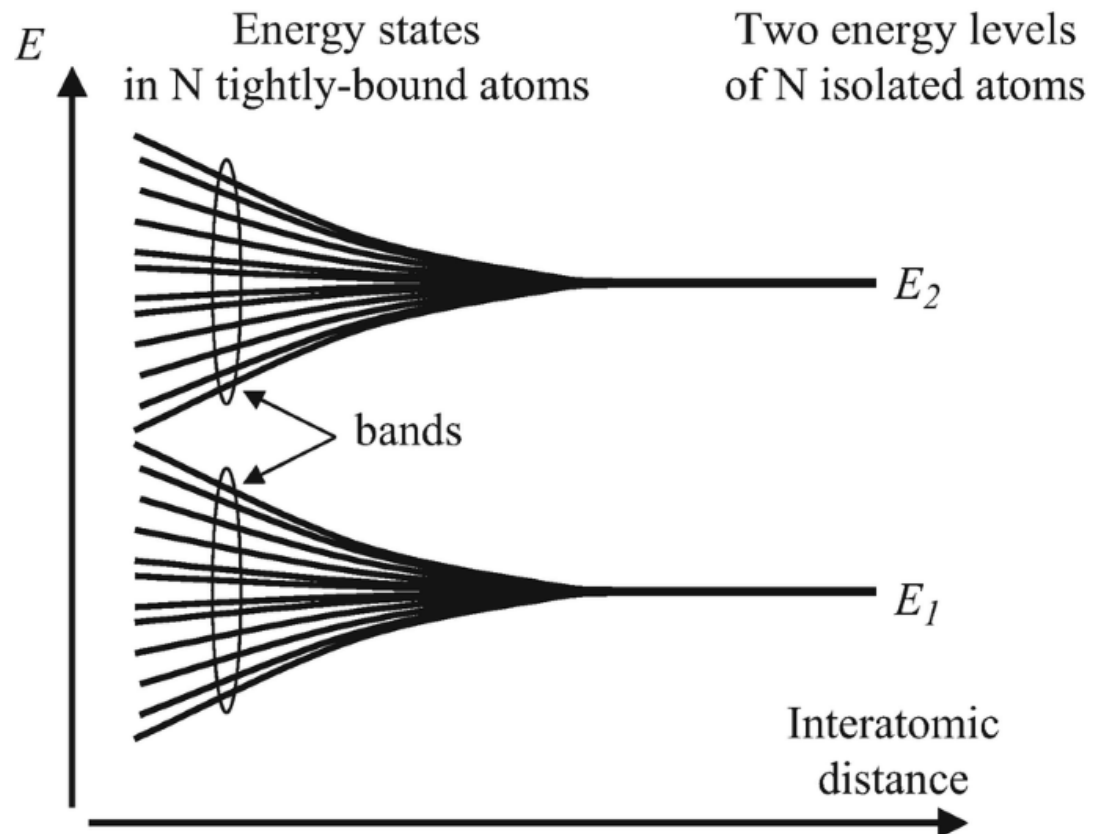


(c)

# Alargamento dos níveis de energia atômicos em um sólido

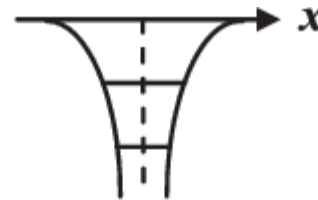
Átomos isolados: todos possuem os mesmos níveis de energia permitidos (ex:  $E_1$  e  $E_2$ ). Quando a distância interatômica diminui, os átomos interagem e os níveis de energia permitidos se modificam: alguns aumentam enquanto outros diminuem sua energia.

**Formam-se bandas!**

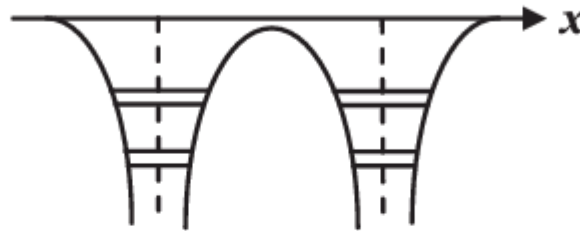


# Bandas de energia em sólidos

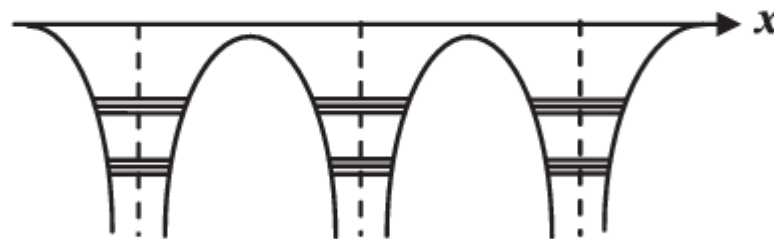
átomo isolado



2 átomos idênticos interagindo



3 átomos idênticos interagindo



N átomos:  
Formação de  
Bandas

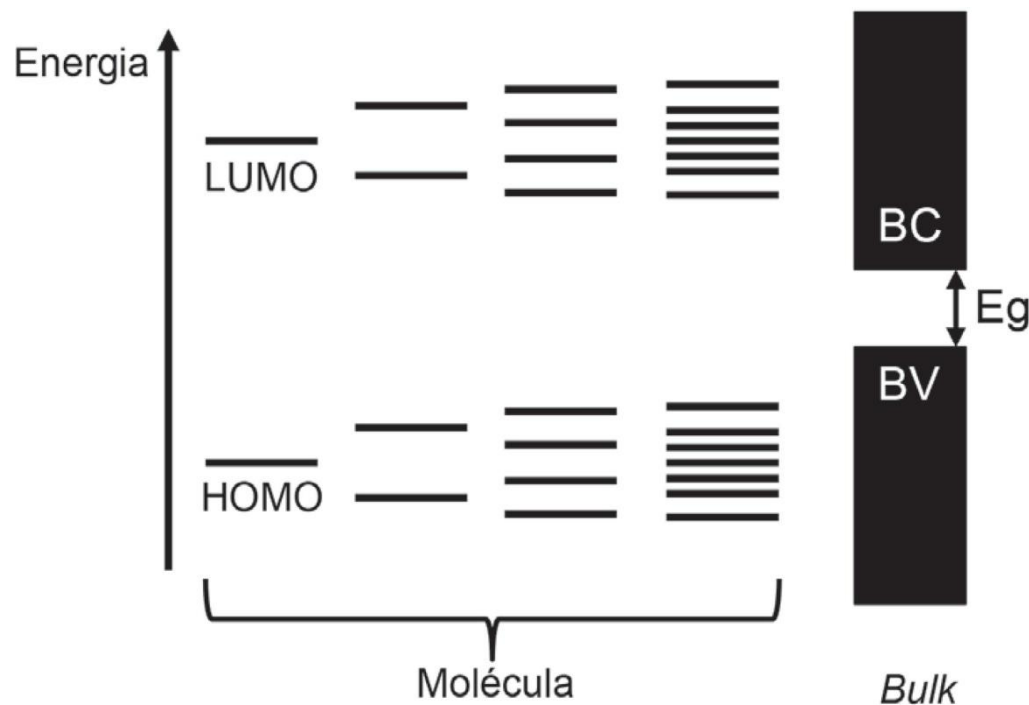


# Bandas de energia em sólidos

A separação dos níveis de energia forma duas principais bandas:

**Banda de Valência e Banda de Condução**

Entre elas pode haver um intervalo de energia (*band gap*).

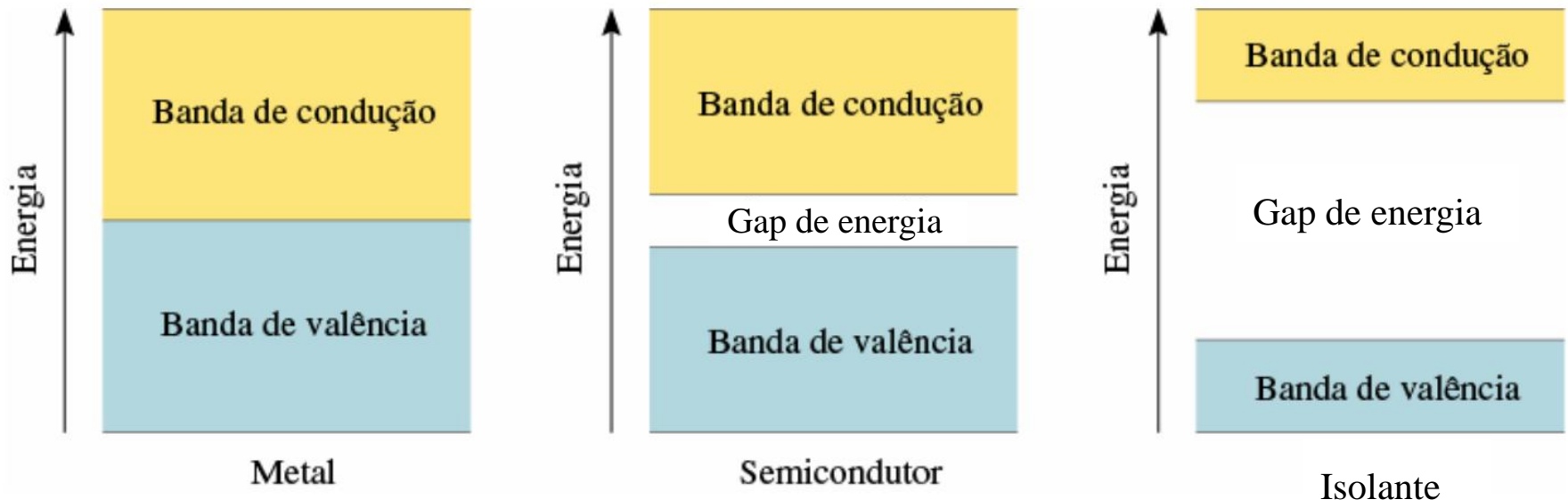


# Isolantes, Condutores e Semicondutores

A separação dos níveis de energia forma duas principais bandas:

**Banda de Valência e Banda de Condução**

Entre elas pode haver um intervalo (gap) de energia



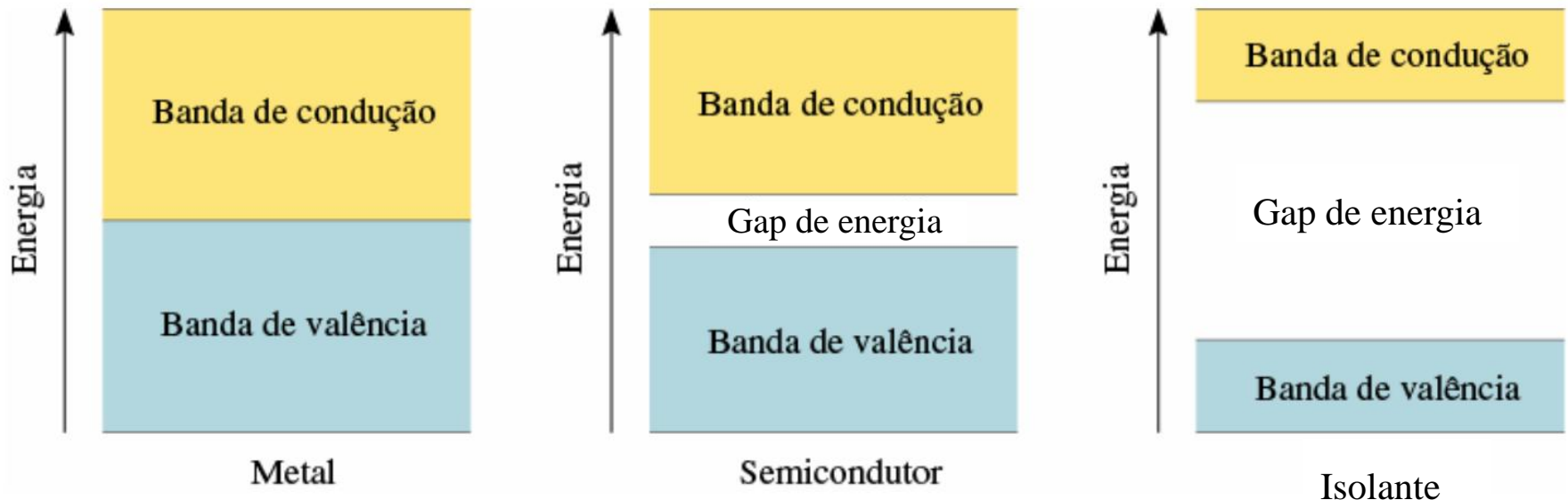
# Isolantes, Condutores e Semicondutores

Por que alguns materiais conduzem eletricidade e outros não?

**Condutores** (ex: cobre): a banda de condução e a de valência se sobrepõem, então os elétrons se movem livremente.

**Semicondutores** (ex: silício): o *gap* de energia é pequeno, permitindo controle sobre a condução.

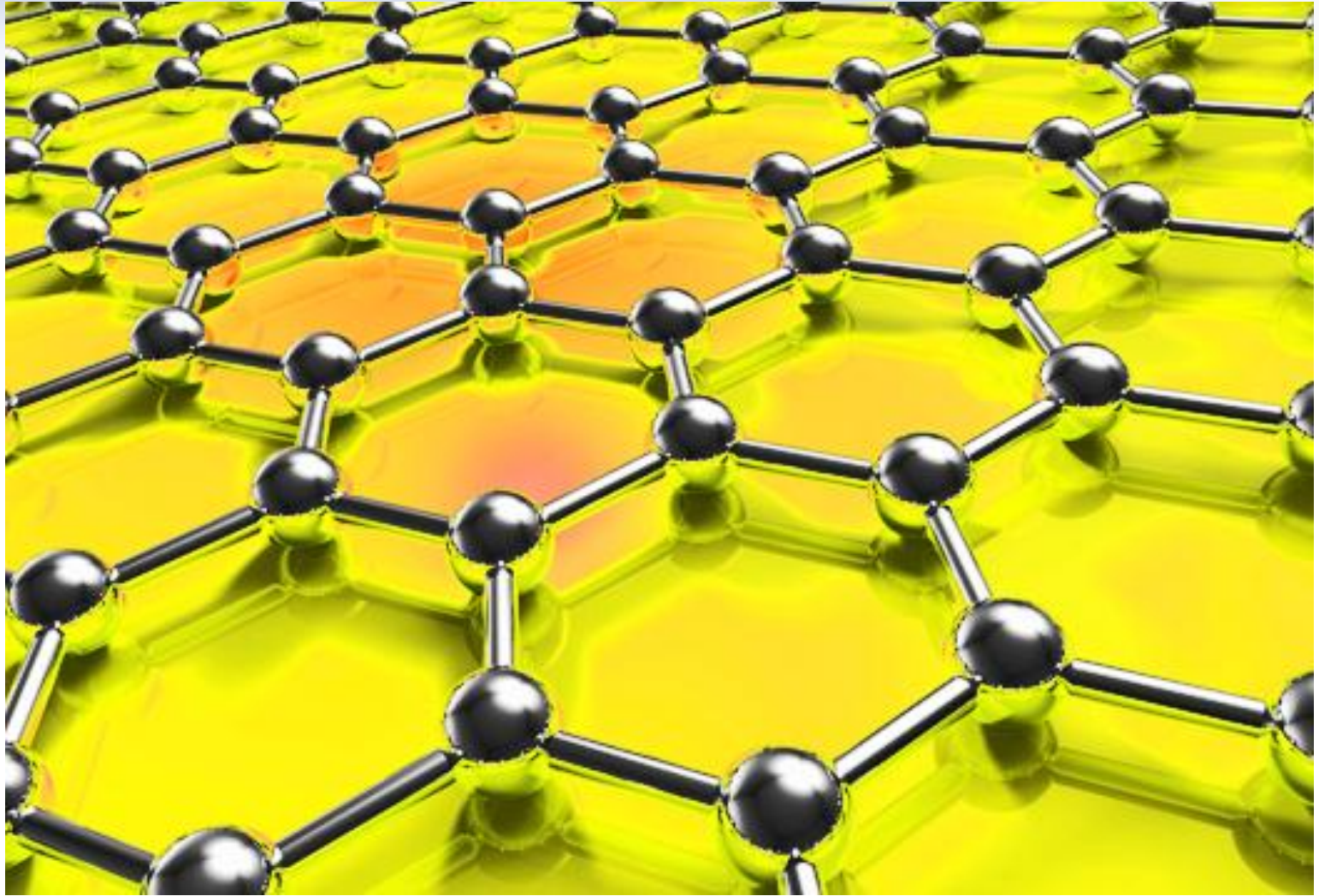
**Isolantes** (ex: borracha): há um grande *gap* de energia entre as bandas, então os elétrons não podem se mover.



# Novos Materiais Bidimensionais

- **Introdução ao Grafeno**
- **Introdução aos Novos Materiais 2D**
- **Alguns resultados recentes de pesquisa**

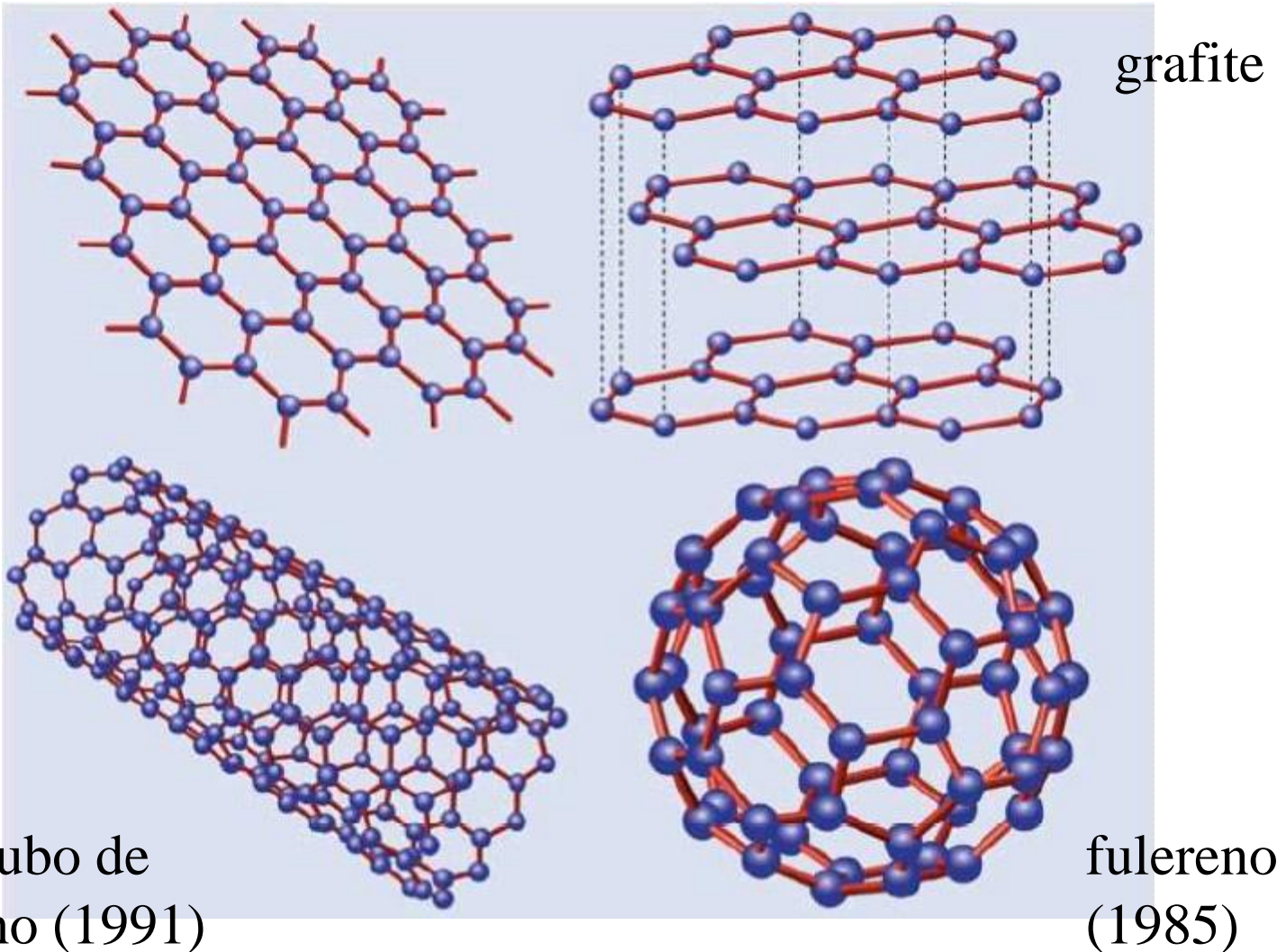
# Grafeno





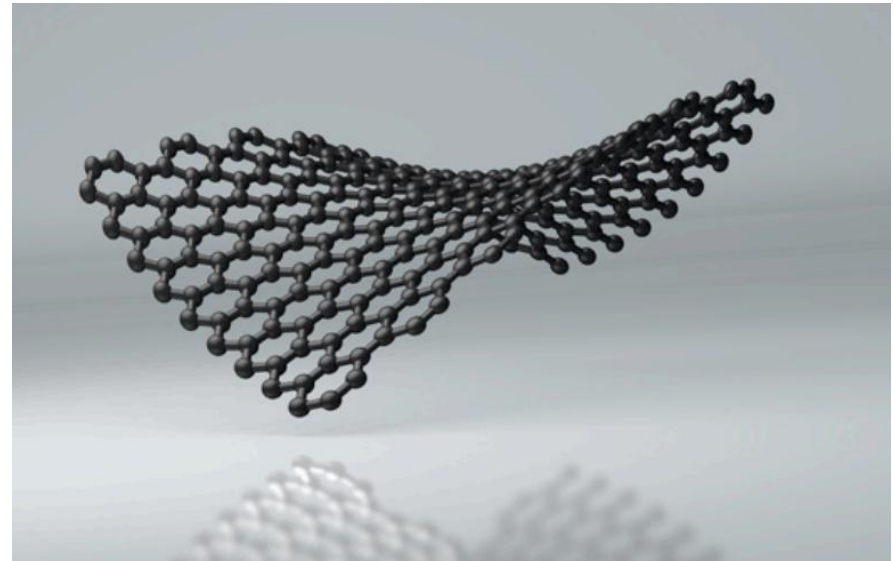
# Grafeno: átomos de carbono numa rede hexagonal

- Distância entre dois átomos de carbono no grafeno: 1,42 Å.
- Distância entre dois planos de grafeno no grafite: 3,35 Å.

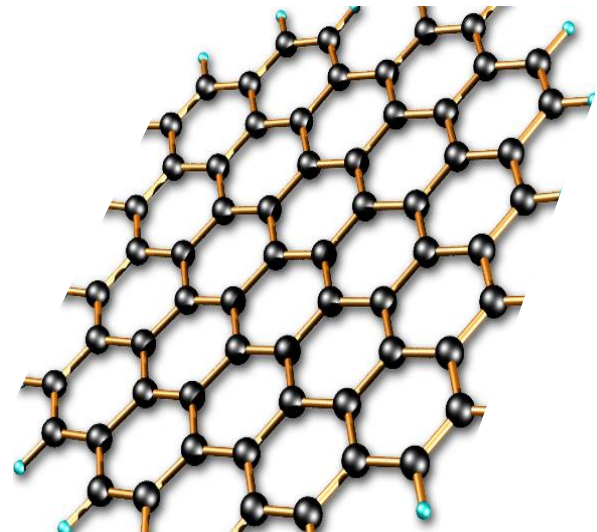
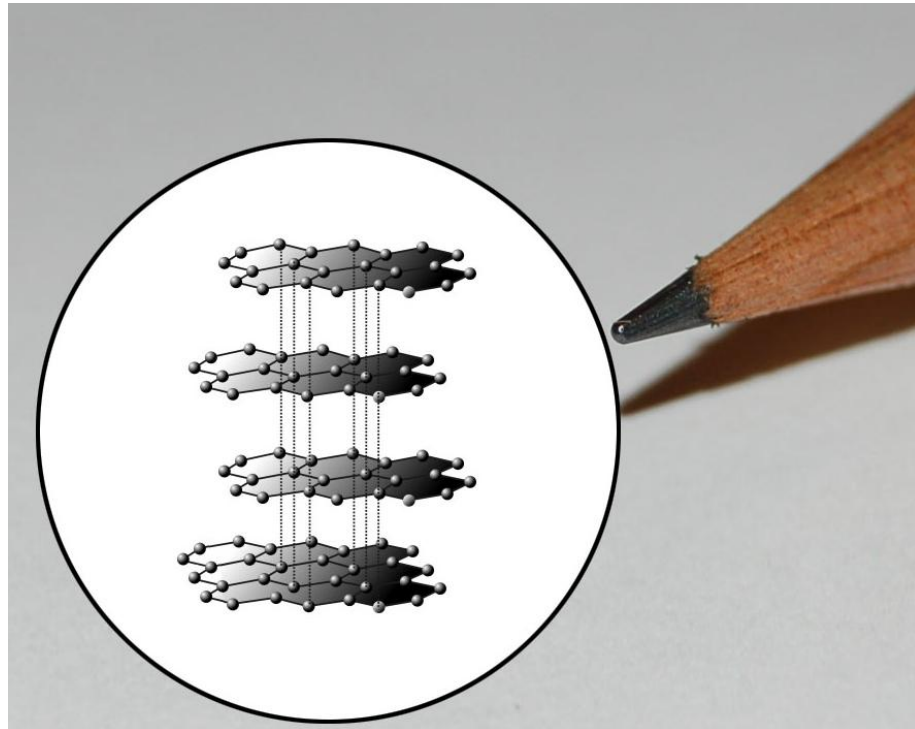


# Propriedades Únicas do Grafeno

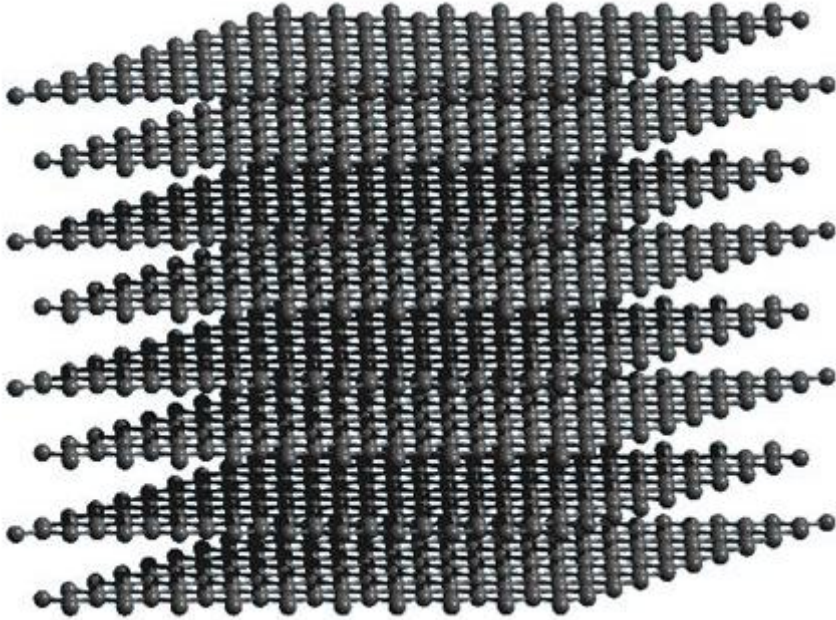
- É o objeto mais fino que pode existir: o primeiro cristal atômico 2D obtido.
- É o material mais forte (resistente) que se conhece (mais que o diamante ou o aço), sendo ao mesmo tempo muito flexível e maleável.
- É o melhor condutor de calor que se conhece (recorde de condutividade térmica)
- É transparente e ao mesmo tempo excelente condutor.
- Conduz eletricidade extremamente bem. À temperatura ambiente, nenhum outro material tem mobilidade eletrônica tão alta (100 vezes maior que a do silício).



# Do Grafite ao Grafeno



# Do Grafite ao Grafeno



- Distância entre dois átomos no plano:  
1,42 Å
- Distância entre dois planos de grafeno:  
3,35 Å



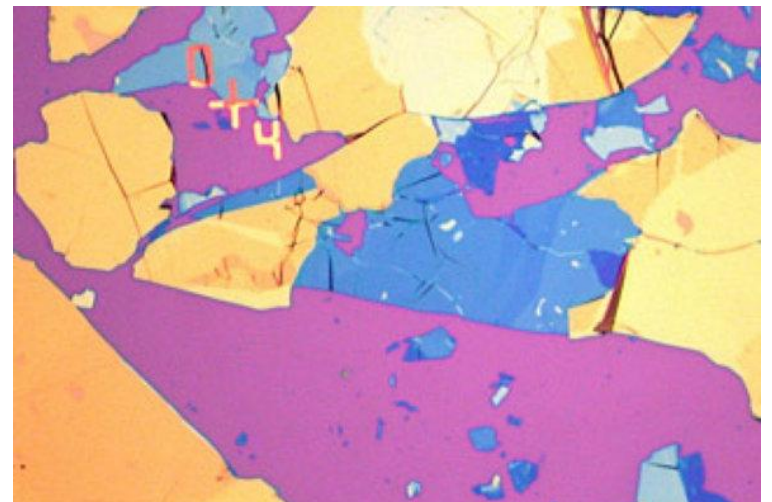
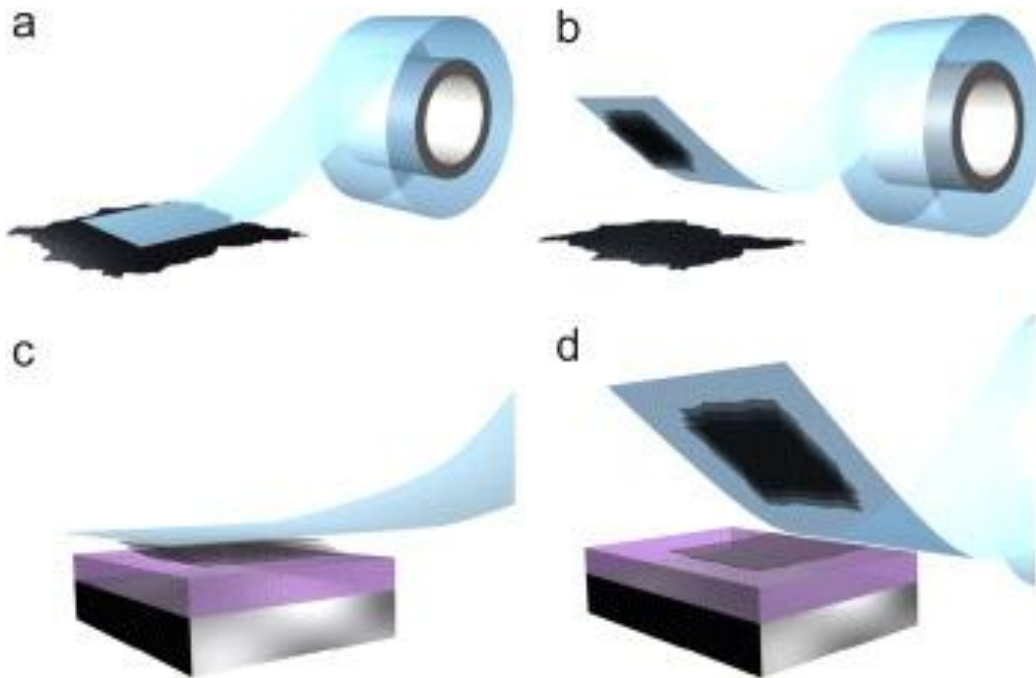
Pedacço de grafite observado em um microscópio eletrônico, evidenciando a sua estrutura, formada por camadas de grafeno.

**Crédito da Imagem:** Kirill Bolotkin

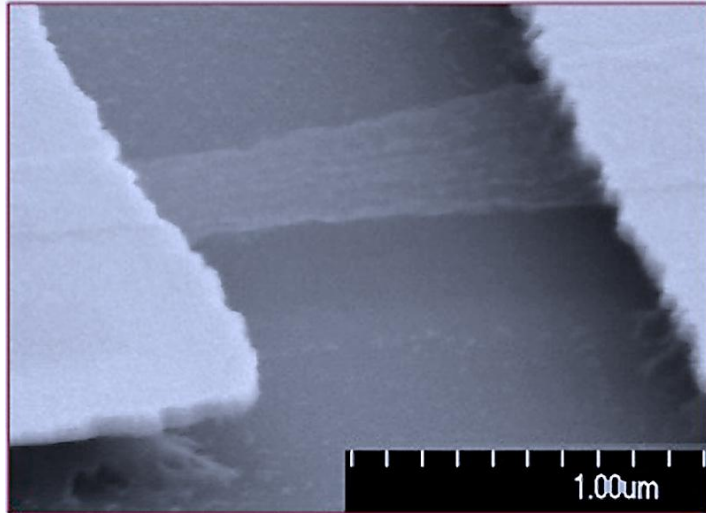
# Do Grafite ao Grafeno

Obtenção por exfoliação mecânica:

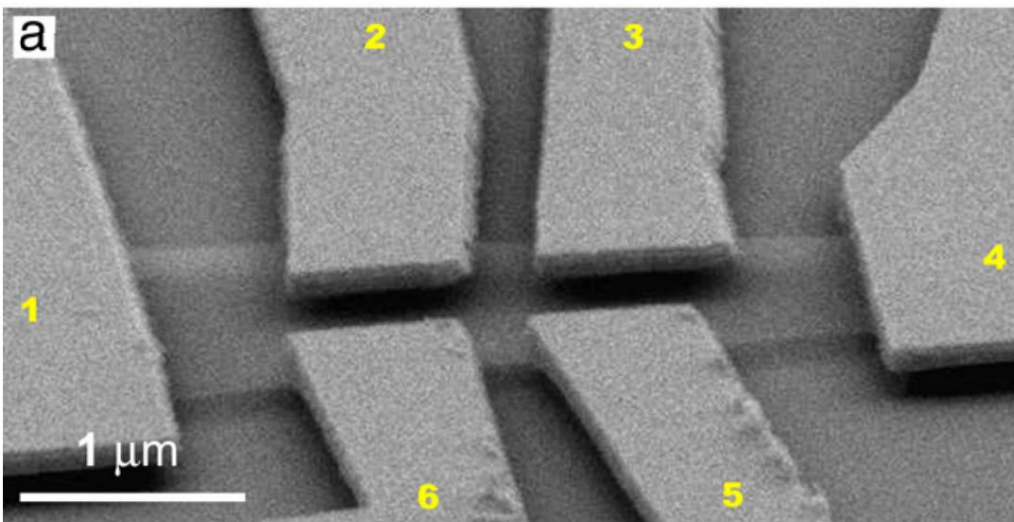
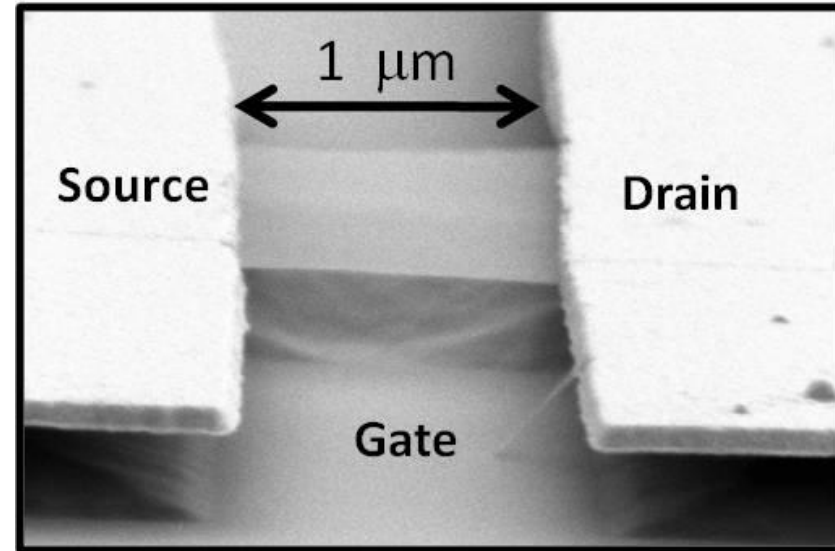
**Técnica da fita adesiva**



# Grafeno Suspenso



A graphene sheet stretched across a gap in a semiconductor chip. Image: Kirill Bolotin (P. Kim group)

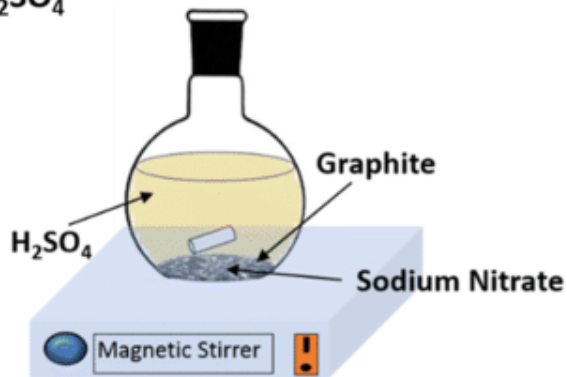


SEM image of a typical suspended six-probe graphene device taken at 15° with respect to the sample plane. Image from **Solid State Communications** 146, 351 (2008) “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene”

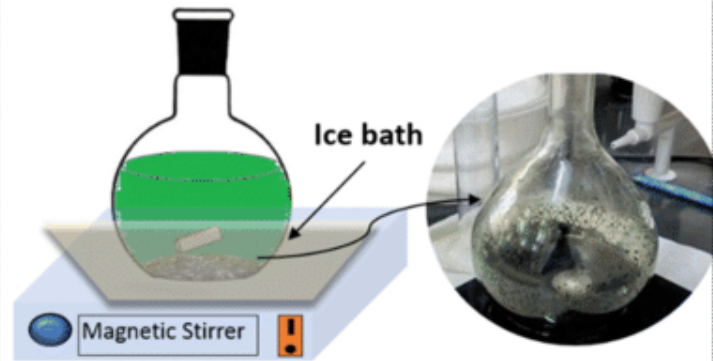
# Do Grafite ao Grafeno

Obtenção do Óxido de Grafeno - **Método de Hummers Modificado**

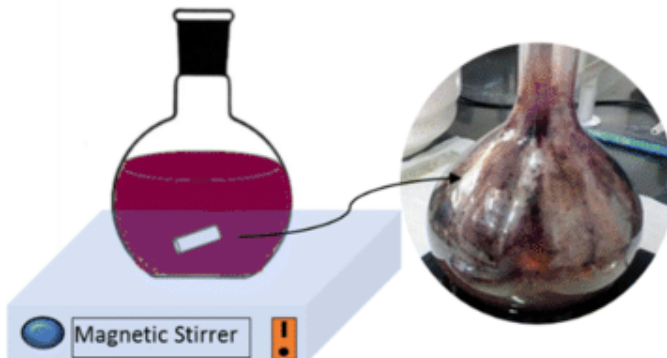
Step 1. Addition of graphite and sodium nitrate in  $H_2SO_4$



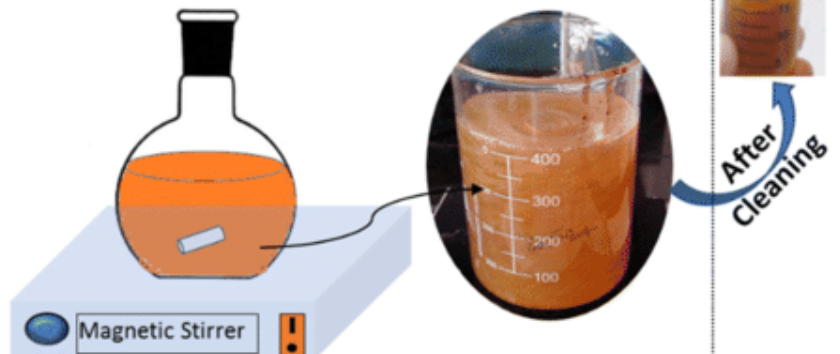
Step 2 Slow addition of  $KMnO_4$



Step 3 Addition of water

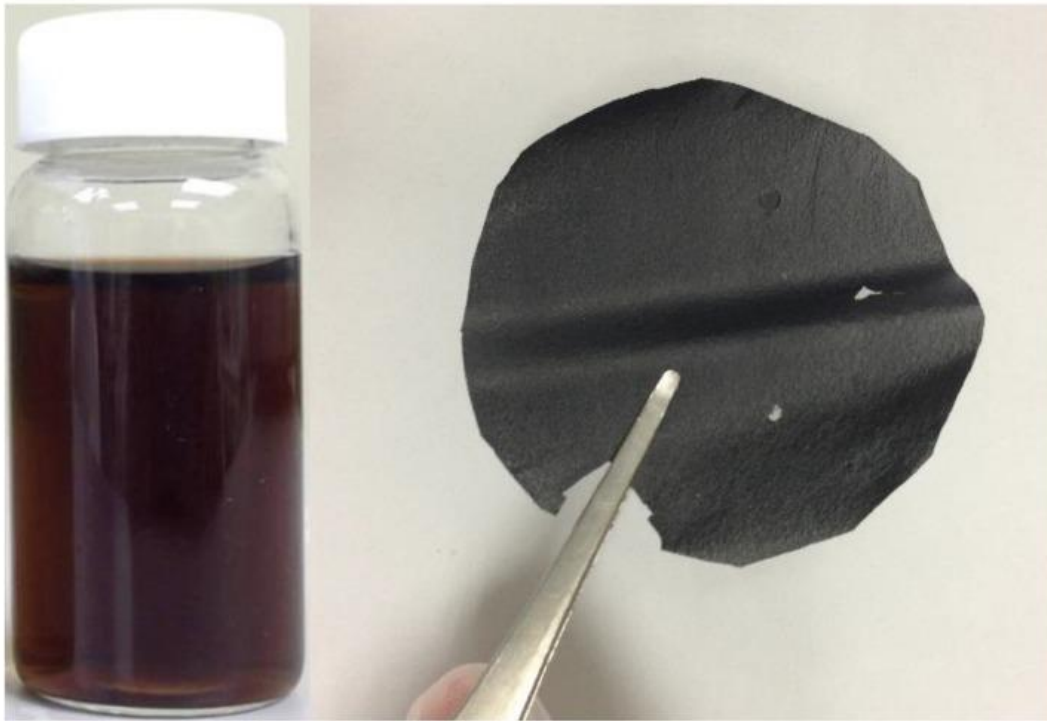


Step 4 Addition of  $H_2O_2$



# Do Grafite ao Grafeno

Obtenção do Óxido de Grafeno (via química)



**(a) GO suspension**

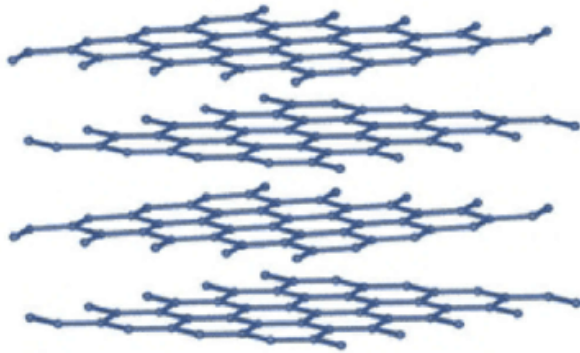
**(b) GO film**



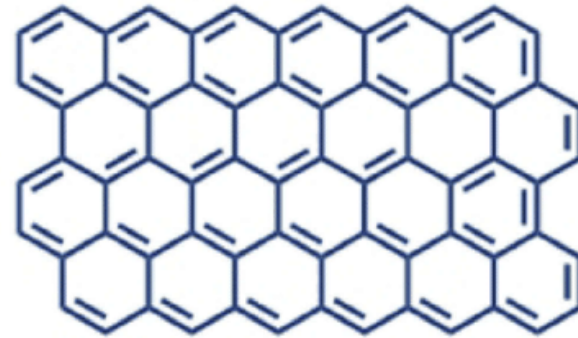


# Do Grafite ao Grafeno

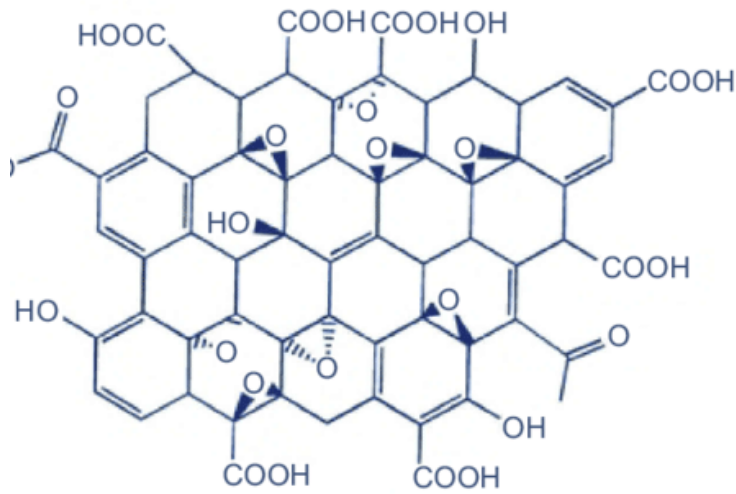
Obtenção do Óxido de Grafeno por via química



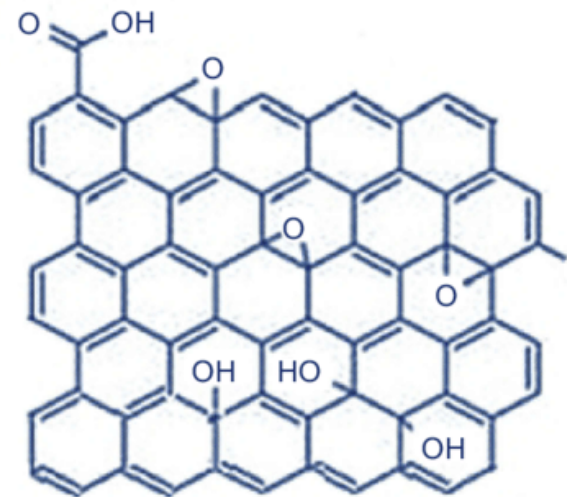
Graphite



Graphene



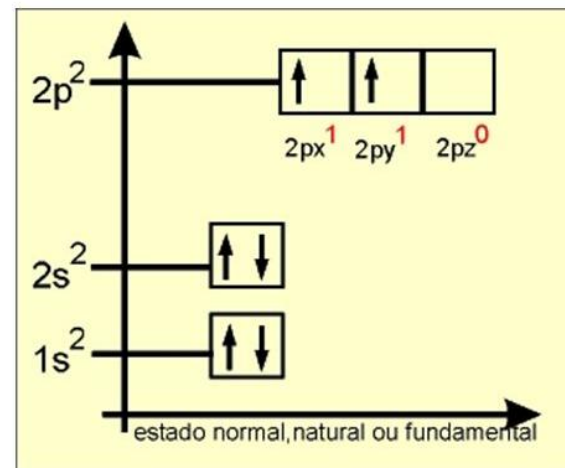
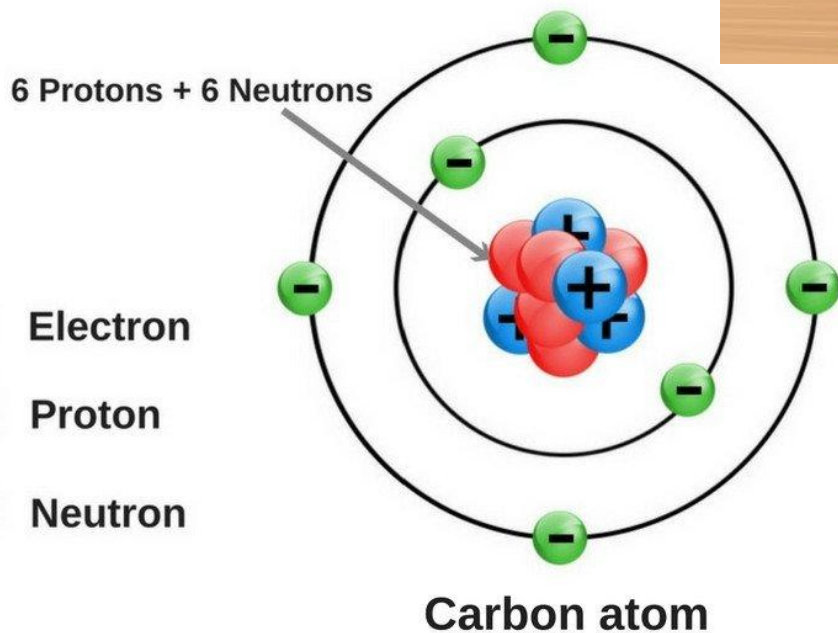
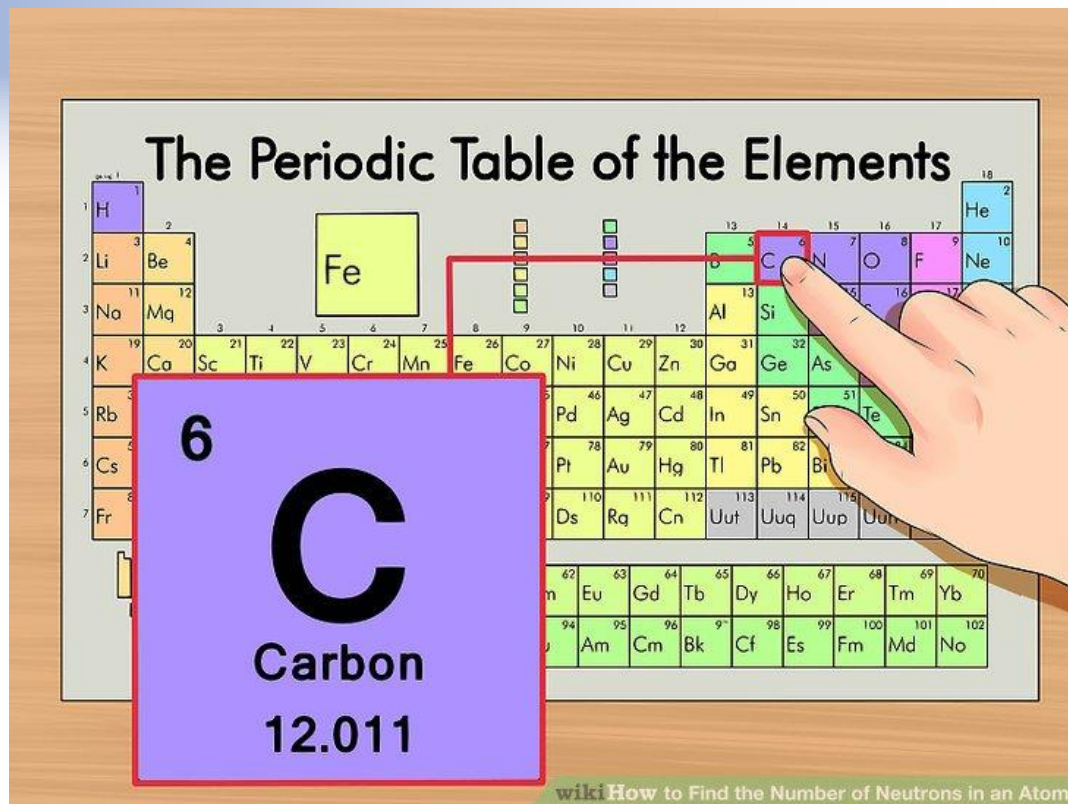
Graphene Oxide



Reduced Graphene Oxide

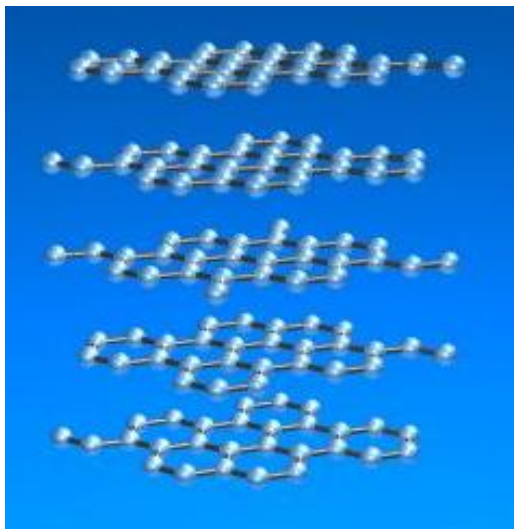
# Carbono

Cada átomo de carbono tem seis elétrons. O orbital  $1s^2$  contém dois elétrons fortemente ligados (de caroço). Os outros quatro elétrons ocupam os orbitais  $2s^2$   $2p^2$  (são os elétrons de valência).

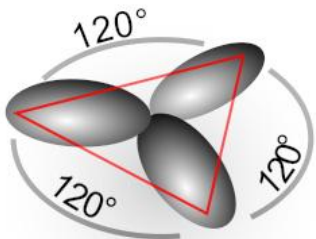


# Estrutura Eletrônica do Carbono

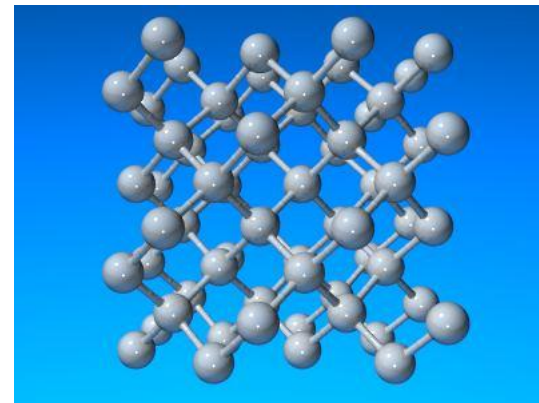
## Grafite:



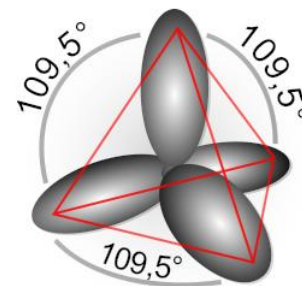
Hibridização  $sp^2$



## Diamante:

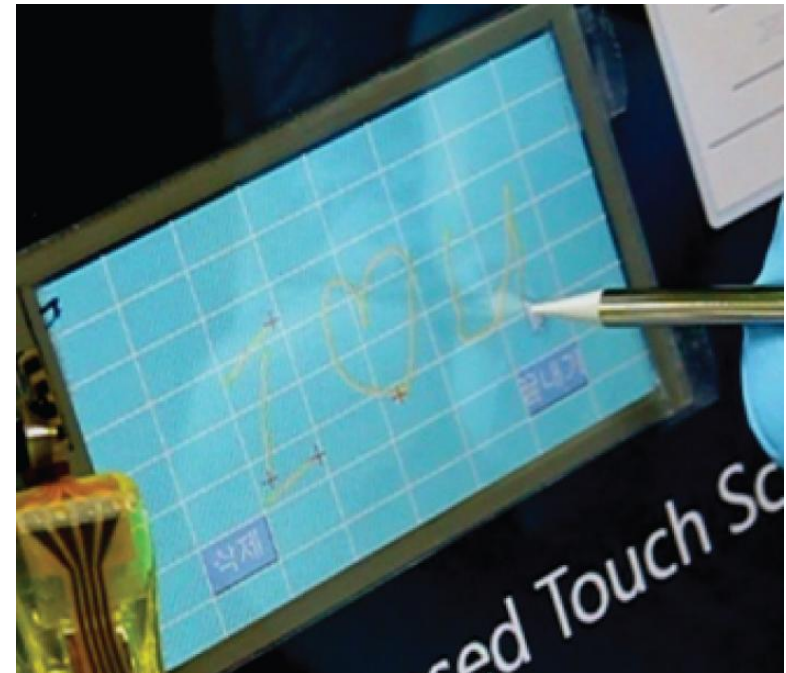
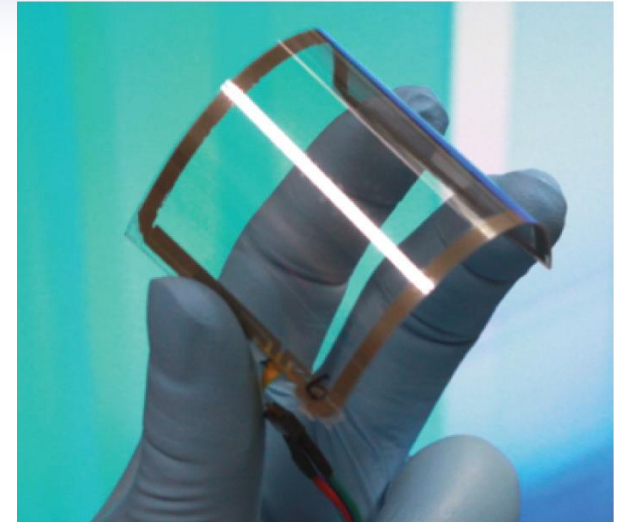


Hibridização  $sp^3$



# Potenciais Aplicações do Grafeno:

## Telas Sensíveis ao Toque



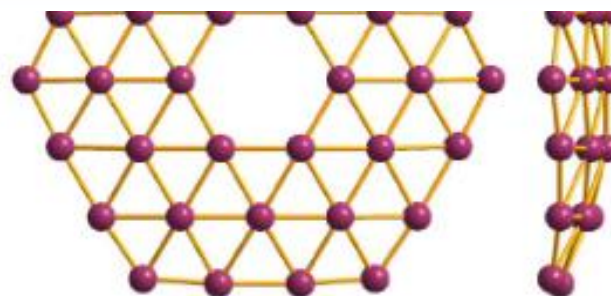
**Acima:** Folha de grafeno (monocamada) com 76 cm.  
**Ao lado:** grafeno incorporado a uma tela sensível ao toque (touch-screen panel), com flexibilidade muito superior a outros materiais usados para essa finalidade.

**Referência:** Nature Nanotechnology **5**, 574 (2010)  
Vídeo: <http://www.youtube.com/watch?v=3sAc4nqAbOs>

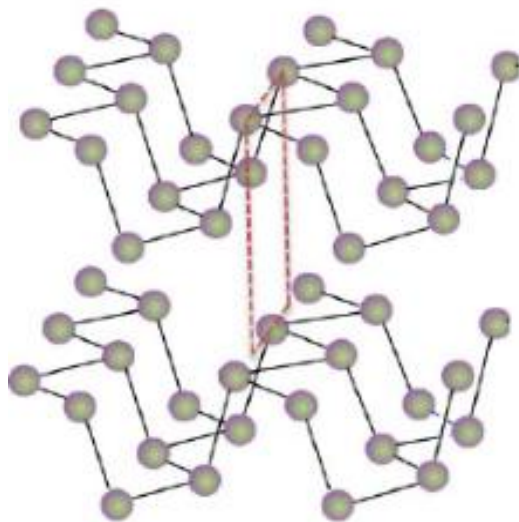
# Outros Novos Materiais 2D Análogos ao Grafeno



Silicene

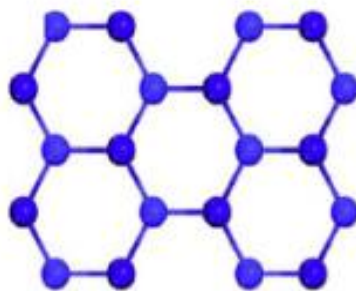


Borophene

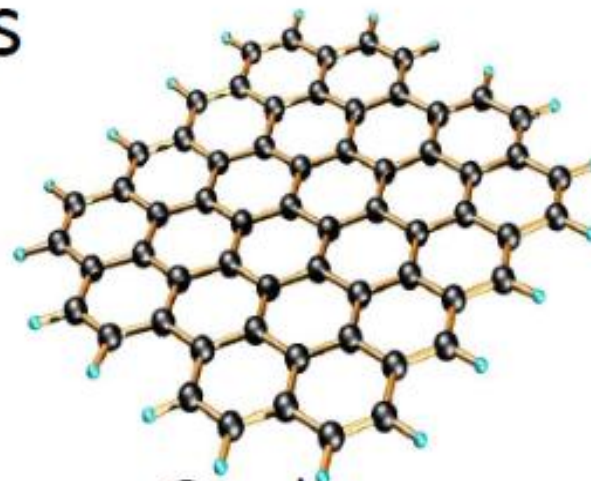


Phosphorene

## 2-D Crystals



Stanene



Graphene

# Novos Materiais 2D

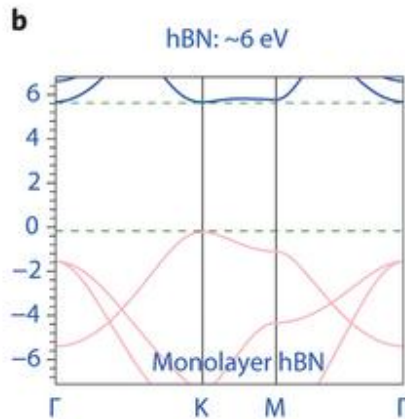
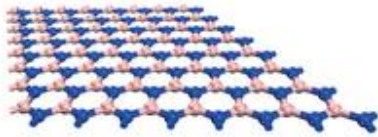
- Grafeno, Siliceno, Germaneno, Estaneno, Fosforeno, Borofeno,
- hBN (Nitreto de Boro hexagonal),
- MoS<sub>2</sub> (Dissulfeto de Molibdênio),
- GeS, GeSe, SnS, e SnSe (Monocalcogenetos do grupo IV)

		Elementos de transição															8A		
		8B										3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1	2											5	6	7	8	9	10		
<b>H</b>	<b>He</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>		
Hidrogênio	Berílio											Boro	Carbono	Nitrogênio	Oxigênio	Flúor	Neônio		
2	3											13	14	15	16	17	18		
<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>		
Lítio	Berílio											Alumínio	Silício	Fósforo	Enxofre	Cloro	Argônio		
3	4											31	32	33	34	35	36		
<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>		
Sódio	Magnésio											Gálio	Germânio	Arsênio	Selênio	Bromo	Criptônio		
4	5											49	50	51	52	53	54		
<b>K</b>	<b>Ca</b>											<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>		
Potássio	Cálcio											Índio	Estanho	Antimônio	Telúrio	Iodo	Xenônio		
5	6											81	82	83	84	85	86		
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>											<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>		
Rubídio	Estrôncio											Tálio	Chumbo	Bismuto	Polônio	Astato	Radônio		
6	7											113	114	115	116	117	118		
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>											<b>Uut</b>	<b>Uuq</b>	<b>Uup</b>	<b>Uuh</b>	<b>Uus</b>	<b>Uuo</b>		
Césio	Bário											Ununtrio	Ununquádro	Ununpentio	Ununhexio	Ununséptio	Ununoctio		
7	8											111	112	113	114	115	116	117	118
<b>Fr</b>	<b>Ra</b>											<b>Uuu</b>	<b>Uub</b>	<b>Uut</b>	<b>Uuq</b>	<b>Uup</b>	<b>Uuh</b>	<b>Uus</b>	<b>Uuo</b>
Frâncio	Rádio											Ununúnio	Ununbúio	Ununtrio	Ununquádro	Ununpentio	Ununhexio	Ununséptio	Ununoctio

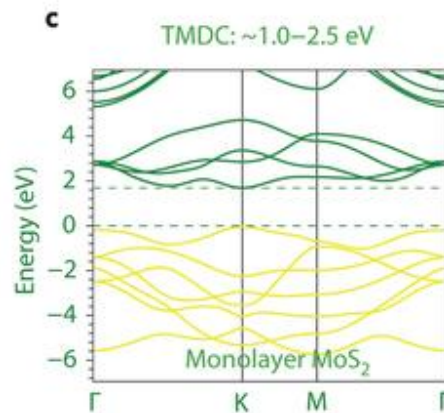
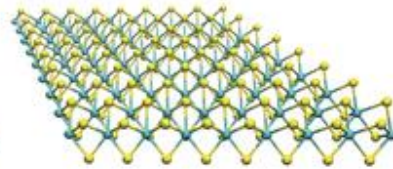
  Metais Alcalinos       Actínideos     H ← Gasoso  
  Metais Alcalinos-terrosos       Outros metais     C ← Sólido  
  Metais de transição       Não-Metais     Hg ← Líquido  
  Lantanídeos       Gases nobres

# Novos Materiais 2D

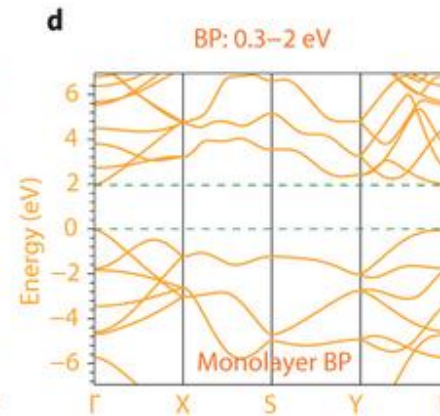
**hBN** (Nitreto de Boro hexagonal)  
isolante



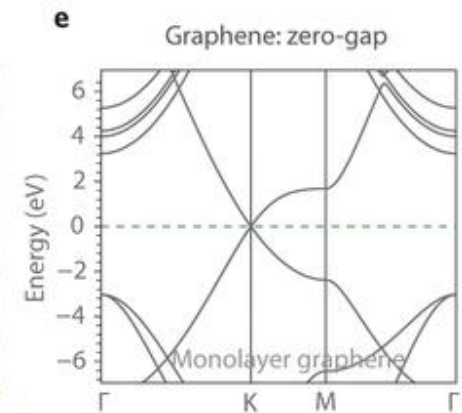
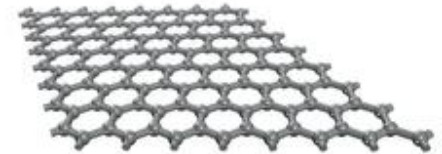
**MoS<sub>2</sub>** (Dissulfeto de Molibdênio)  
semicondutor



**Fosforeno**  
semicondutor



**Grafeno**  
semimetal

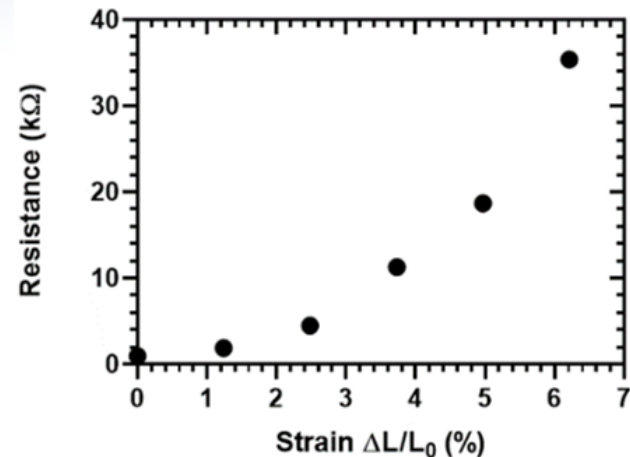
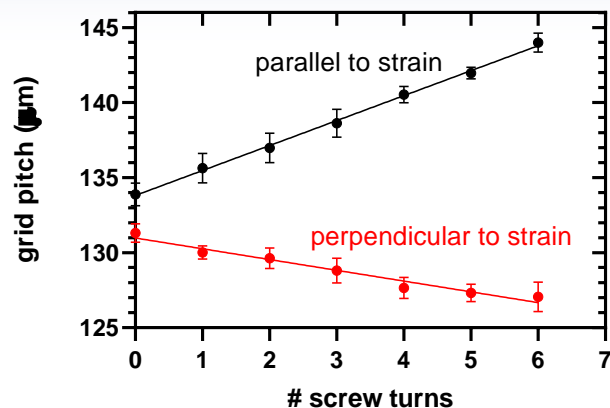
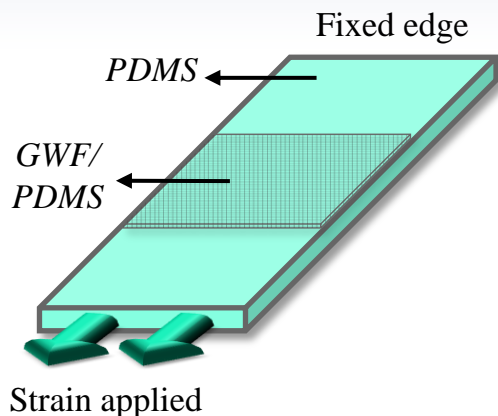


# Resultados de pesquisa

- **A seguir, alguns trabalhos meus de pesquisa dos últimos anos, em colaboração com diferentes pesquisadores.**
- **Tenho desenvolvido tanto simulações numéricas das propriedades eletrônicas do grafeno, quanto trabalhos experimentais (a partir de 2018) envolvendo aplicações de materiais à base de grafeno e novos materiais 2D.**



# 1) Sensor piezoresistivo à base de grafeno e PDMS para sensores avançados (2023)



Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 221 (2023) 112940



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Colloids and Surfaces B: Biointerfaces

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/colsurfb](http://www.elsevier.com/locate/colsurfb)



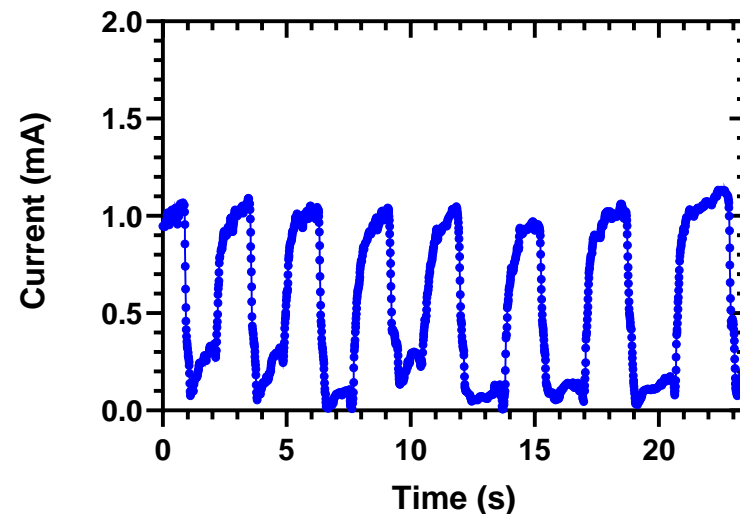
Graphene woven fabric-polydimethylsiloxane piezoresistive films for smart multi-stimuli responses

Tran T. Tung<sup>a,\*</sup>, Manh T. Tran<sup>b,1</sup>, Ana L.C. Pereira<sup>a,c</sup>, Cristiano M.B. Cordeiro<sup>d,e</sup>, Duc D. Nguyen<sup>f</sup>, Nyan-Hwa Tai<sup>f,\*</sup>, Van V. Tran<sup>g</sup>, Chia-Chen Hsu<sup>g</sup>, Perna Joshi<sup>h</sup>, Masamichi Yoshimura<sup>h</sup>, Jean F. Feller<sup>i,\*</sup>, Mickael Castro<sup>i</sup>, Kamul Hassan<sup>a</sup>, Md J. Nine<sup>a</sup>, Nathan Stanley<sup>a</sup>, Dusan Losic<sup>a,\*</sup>



# 1) Sensor piezoresistivo à base de grafeno e PDMS para sensores avançados (2023)

As excepcionais propriedades do grafeno podem ser aproveitadas para plataformas de sensores eletrônicos vestíveis, sendo um dos materiais mais sensíveis para a detecção de deformações. Neste trabalho, foi apresentado o desempenho dos nossos sensores desenvolvidos, que são flexíveis, esticáveis e sensíveis a múltiplos estímulos.



## 2) Modificando propriedades de materiais à base de grafeno através de irradiação (2023)

Artigo de revisão que apresenta os avanços recentes na aplicação de várias técnicas de irradiação (como microondas, IR, UV, raios X, laser, etc...) para produzir e funcionalizar materiais à base de grafeno de alta qualidade, destinados a aplicações práticas, como em eletrodos transparentes, dispositivos optoeletrônicos, sensores, supercapacitores, revestimentos protetores, tintas condutoras e compósitos.

Applied Physics Reviews

REVIEW

[pubs.aip.org/aip/are](https://pubs.aip.org/aip/are)

### Irradiation methods for engineering of graphene related two-dimensional materials

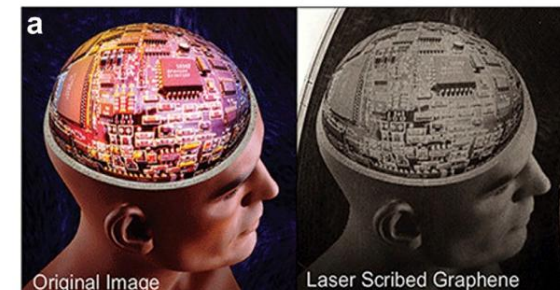
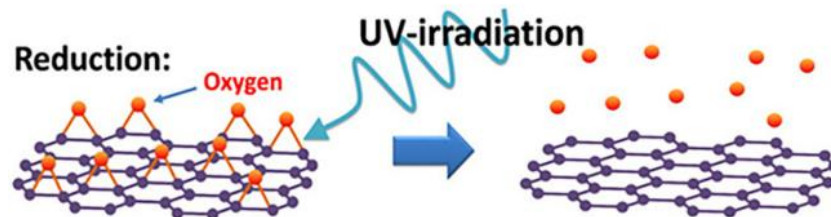
Cite as: Appl. Phys. Rev. **10**, 031309 (2023); doi: [10.1063/5.0148376](https://doi.org/10.1063/5.0148376)

Submitted: 1 March 2023 · Accepted: 11 July 2023 ·

Published Online: 25 August 2023



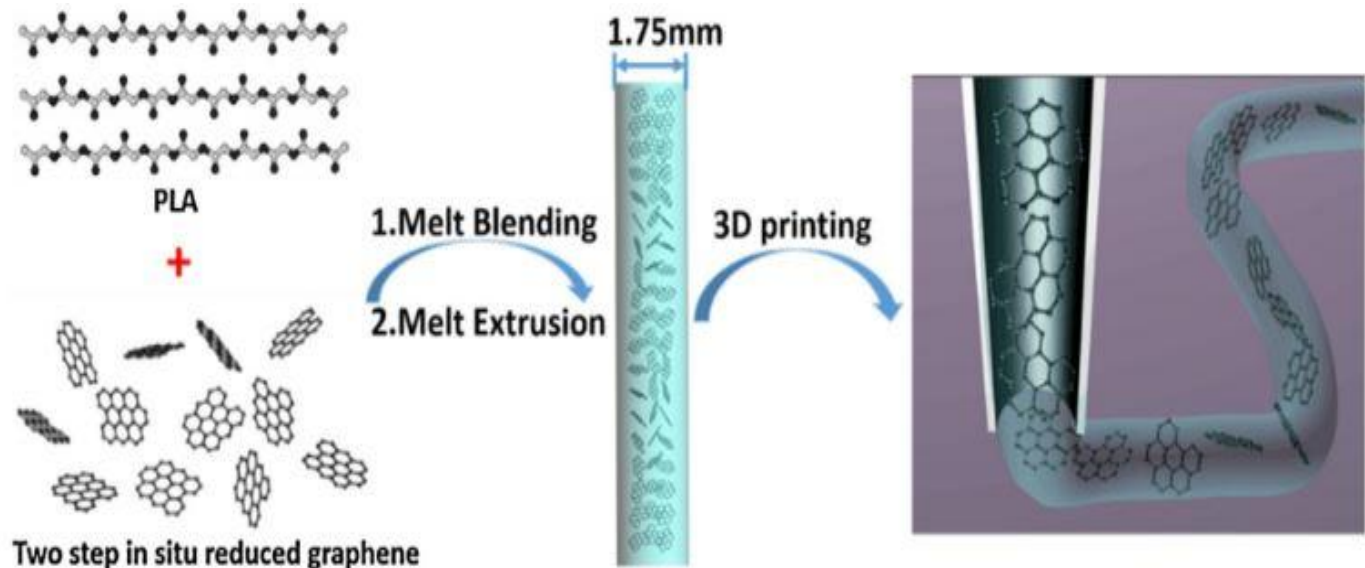
Tran Thanh Tung,<sup>1,a)</sup>  Ana L. C. Pereira,<sup>1,2</sup>  Erik Poloni,<sup>3</sup>  Minh Nhat Dang,<sup>4</sup>  James Wang,<sup>4</sup>   
Truong-Son Dinh Le,<sup>5</sup>  Young-Jin Kim,<sup>5</sup>  Quoc Hue Pho,<sup>1,6</sup>  Md J. Nine,<sup>1</sup>  Cameron James Shearer,<sup>7</sup>   
Volker Hessel,<sup>6</sup>  and Dusan Losic<sup>1,a)</sup> 



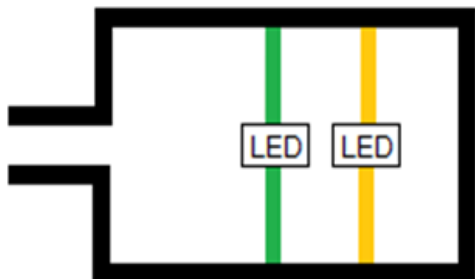
### 3) Impressão em 3D de Circuitos Eletrônicos Flexíveis baseados em Grafeno



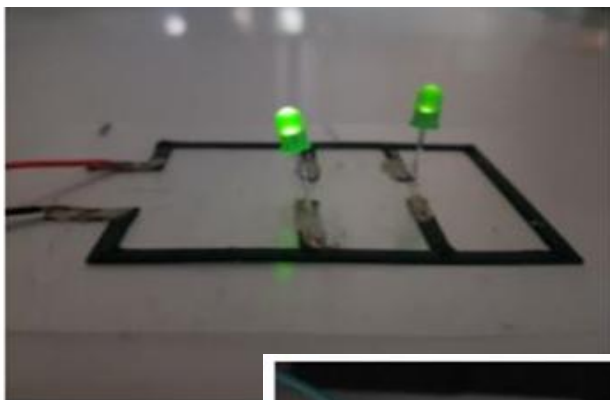
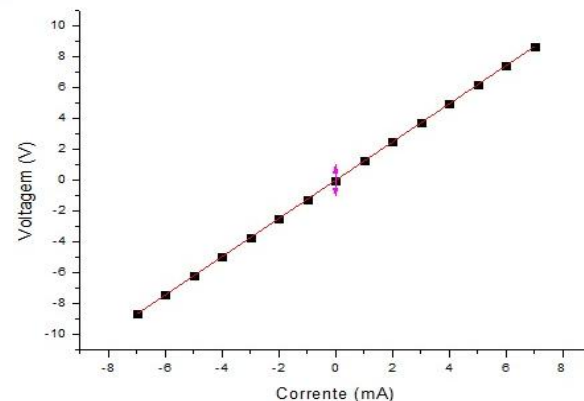
Este foi o [trabalho de Iniciação Científica](#) da aluna Julia Alves, que orientei em 2018, e envolveu estudar, projetar e produzir um circuito eletrônico flexível utilizando técnicas de impressão 3D a partir de um filamento condutor à base de grafeno. O trabalho incluiu a caracterização das propriedades condutoras das trilhas impressas.



### 3) Impressão em 3D de Circuitos Eletrônicos Flexíveis baseados em Grafeno

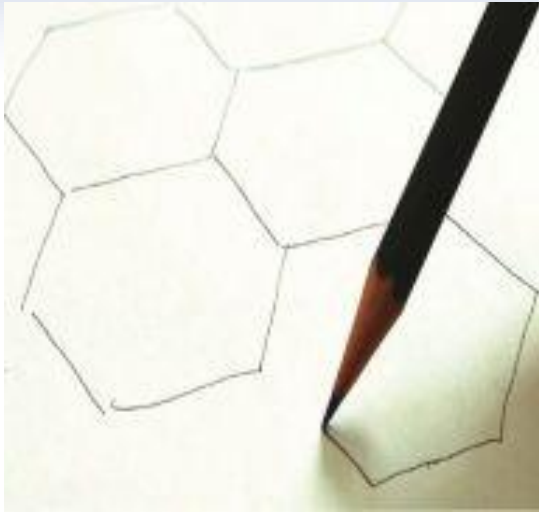


	Largura (mm)	Espessura (mm)	Resistência ( $\Omega$ )
Trilha 1	3.0	0.30	480
Trilha 2	3.0	0.15	1079
Trilha 3	3.0	0.50	240



As fotos ao lado mostram circuitos eletrônicos flexíveis impressos em 3D neste projeto, com LEDs, demonstrando seu funcionamento mesmo sob curvatura considerável. Os circuitos são alimentados por uma bateria e foram projetados para que o acendimento dos LEDs, com diferentes intensidades, indiquem as diferentes resistências das trilhas impressas. A resistência é controlada pela espessura da impressão.

## 4) Do Grafite ao Grafeno: espessura de um traço de lápis



Determinando a espessura do traço sobre o papel através de medidas simples (feitas com um multímetro) da resistência elétrica do traço de grafite. **Rafael P. Vilela e Ana Luiza C. Pereira**, projeto PIBIC/CNPq (2011) Disponível em: <http://www.prp.unicamp.br/pibic/congressos/xixcongresso/paineis/100947.pdf>

Relacionando a **resistência elétrica** com a **espessura** do condutor:

Sabe-se que a resistência  $R$  de um condutor está relacionada com o comprimento  $c$  e com a sua seção reta  $A$  através de:

$$R = \frac{\rho \cdot c}{A},$$

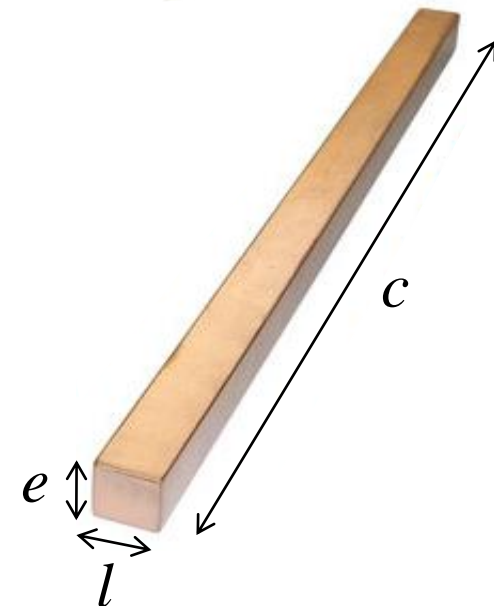
onde  $\rho$  é a resistividade do material.

Considerando que a área da seção reta  $A$  pode ser escrita como

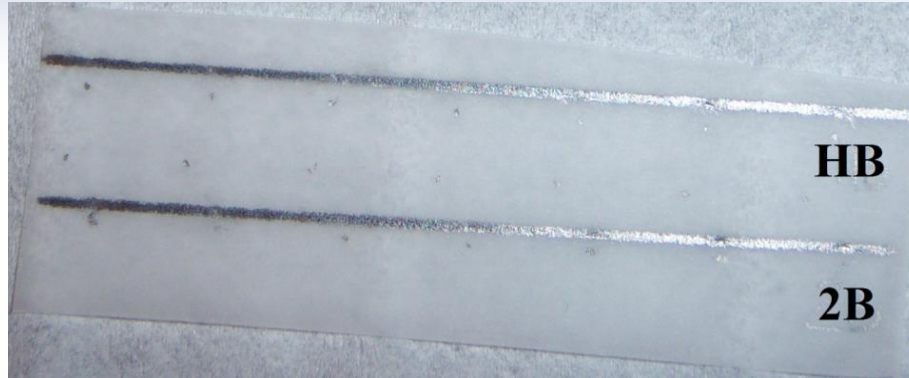
$A = e l$ , pode-se encontrar a espessura  $e$  através de:

$$e = \frac{\rho \cdot c}{l \cdot R}$$

Assim, o problema de determinar a espessura consiste em conseguir definir com precisão as dimensões  $l$  e  $c$ , e a resistência  $R$ .



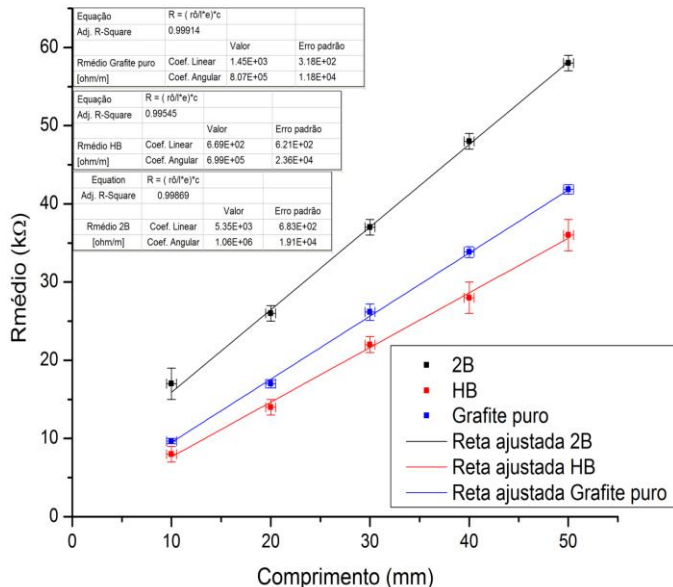
# 4) Do Grafite ao Grafeno: espessura de um traço de lápis



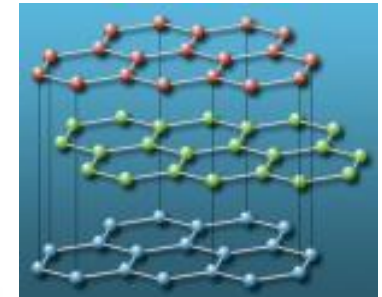
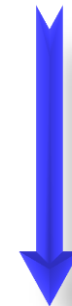
$$R = \frac{\rho \cdot c}{e \cdot l}$$

Traços de grafite (lápis HB e 2B) sobre papel vegetal

Grafite 2B: espessura =  $0,42 \pm 0,09 \mu\text{m}$   
 Grafite HB: espessura =  $0,56 \pm 0,12 \mu\text{m}$



Distância entre camadas de grafeno no grafite:  $3,35 \text{ \AA}$



Nº de camadas de grafeno no traço:

Grafite 2B:  $1250 \pm 270$

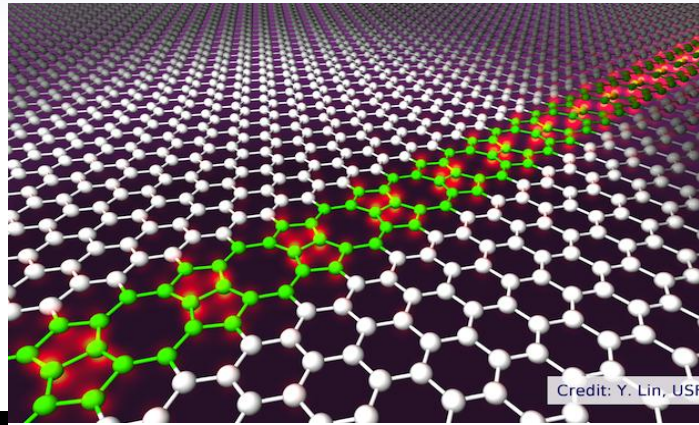
Grafite HB:  $1670 \pm 360$

Gráfico de resistência em função do comprimento do traço

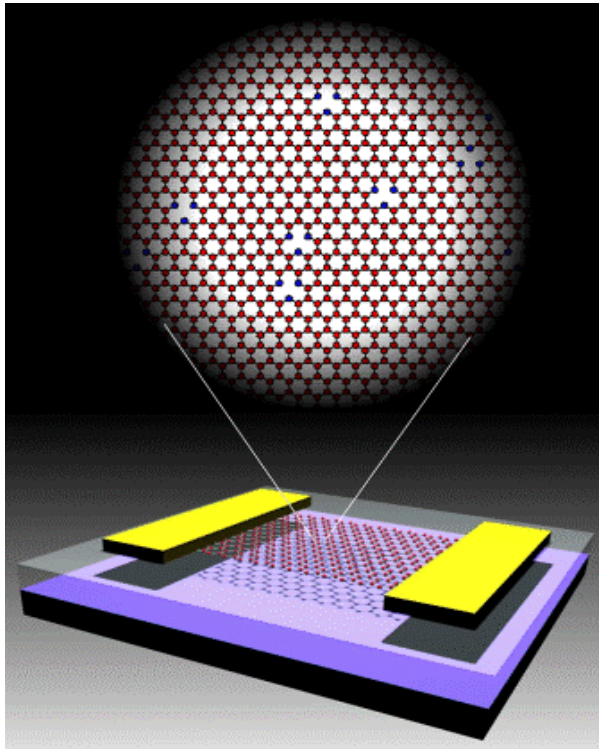
# Simulações Numéricas: Desordem em Grafeno

Cargas sobre o plano  
ou no substrato

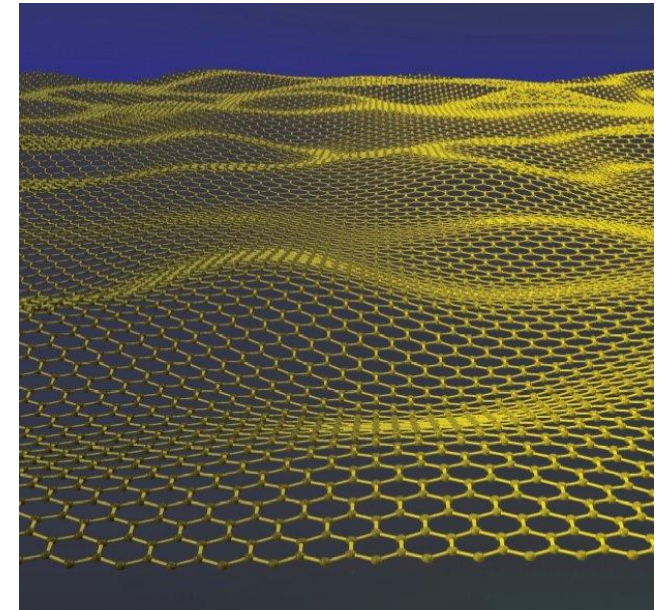
Efeitos de Bordas



Defeitos Topológicos



Vacâncias



Ondulações e Corrugações  
na rede



# 5) Bicamada de Grafeno

PHYSICAL REVIEW B **90**, 125426 (2014)

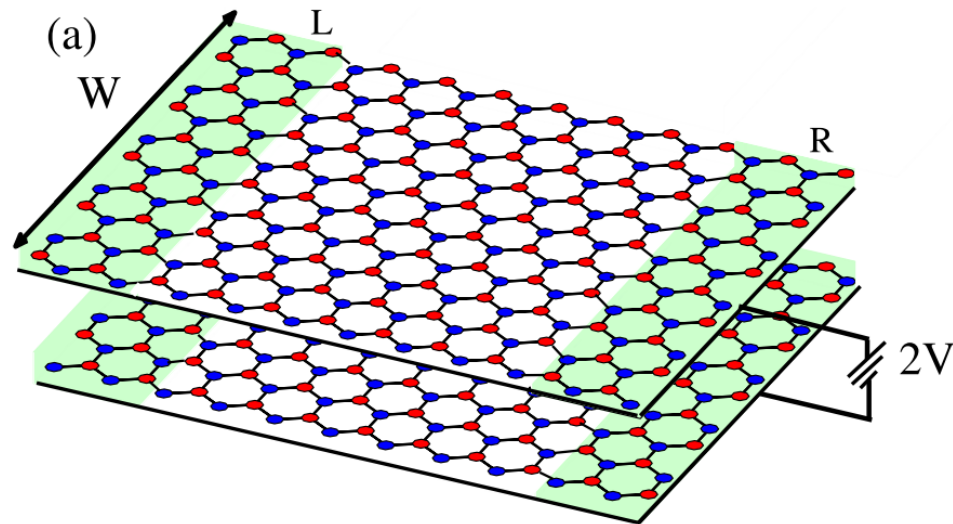
## Current flow in biased bilayer graphene: Role of sublattices

C. J. Páez,<sup>1,\*</sup> D. A. Bahamon,<sup>2</sup> and Ana L. C. Pereira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas, 13484-350 Limeira, SP, Brazil*

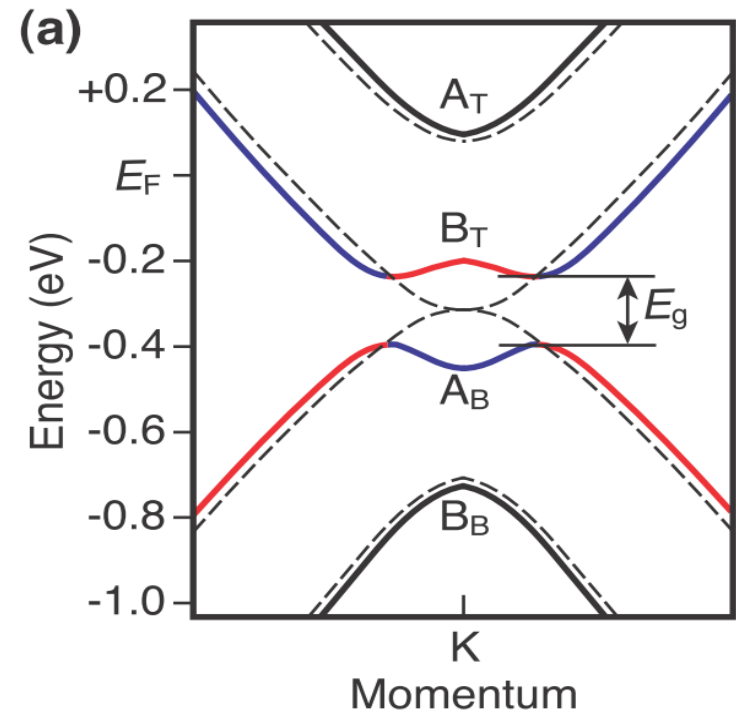
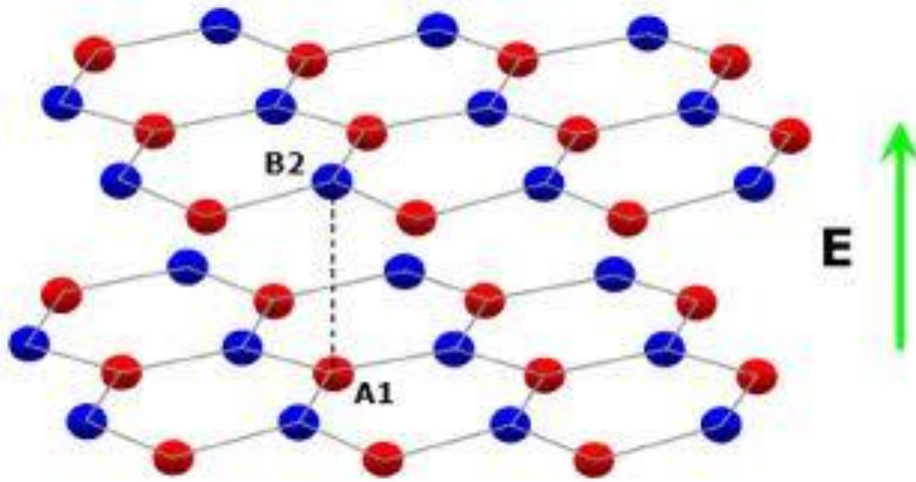
<sup>2</sup>*MackGraphe -Graphene and Nano-Materials Research Center, Mackenzie Presbyterian University,  
Rua da Consolação 896, 01302-907, São Paulo, SP, Brazil*

(Received 20 June 2014; revised manuscript received 21 August 2014; published 17 September 2014)



# 5) Quebra da simetria entre as duas sub-redes

Bicamada com diferença de potencial entre as camadas

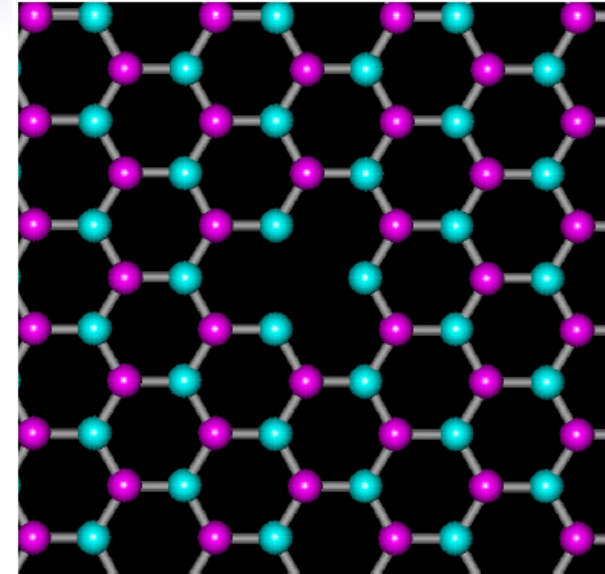
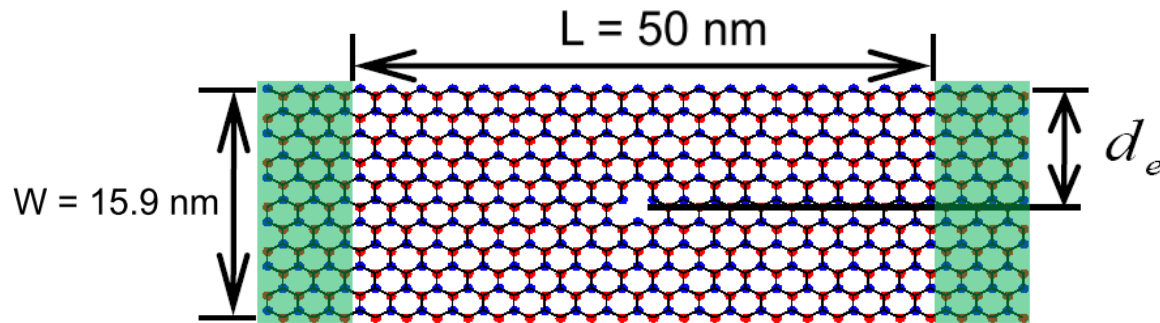


- A bicamada de grafeno sem ddp entre camadas, tem *gap* nulo.
- Com ddp (biased bilayer), abre-se um *gap*, fornecendo o primeiro semiconductor com *gap* ajustável externamente.

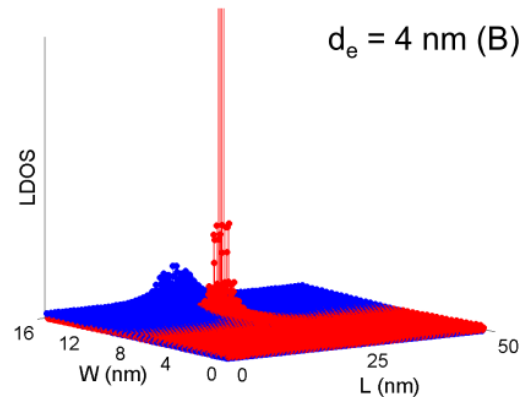
# 6) Vacâncias

Região em torno de vacâncias

Transporte em Nanofitas zigzag com vacâncias



**Modifying the vacancy sublattice and  $d_e$**



D.A. Bahamon, A.L.C. Pereira e P.A. Schulz, "Tunable resonances due to vacancies in graphene nanoribbons" PRB **82**, 165438 (2010)

# 6) Defeitos Lineares Estendidos

PHYSICAL REVIEW B **92**, 045426 (2015)

## Electronic transport across linear defects in graphene

C. J. Páez\* and A. L. C. Pereira

*Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas, 13484-350 Limeira, SP Brazil*

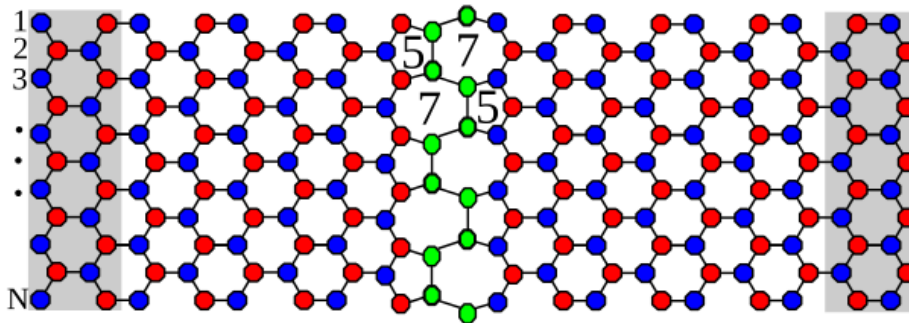
J. N. B. Rodrigues

*Centre for Advanced 2D Materials, Faculty of Science, National University of Singapore, 6 Science Drive 2, Singapore 117546*

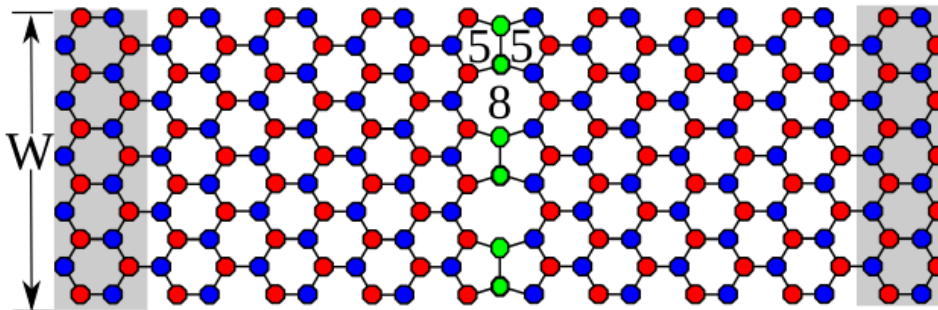
N. M. R. Peres

*Centro de Física e Departamento de Física, Universidade do Minho, P-4710-057, Braga, Portugal*

(Received 2 April 2015; revised manuscript received 28 May 2015; published 24 July 2015)

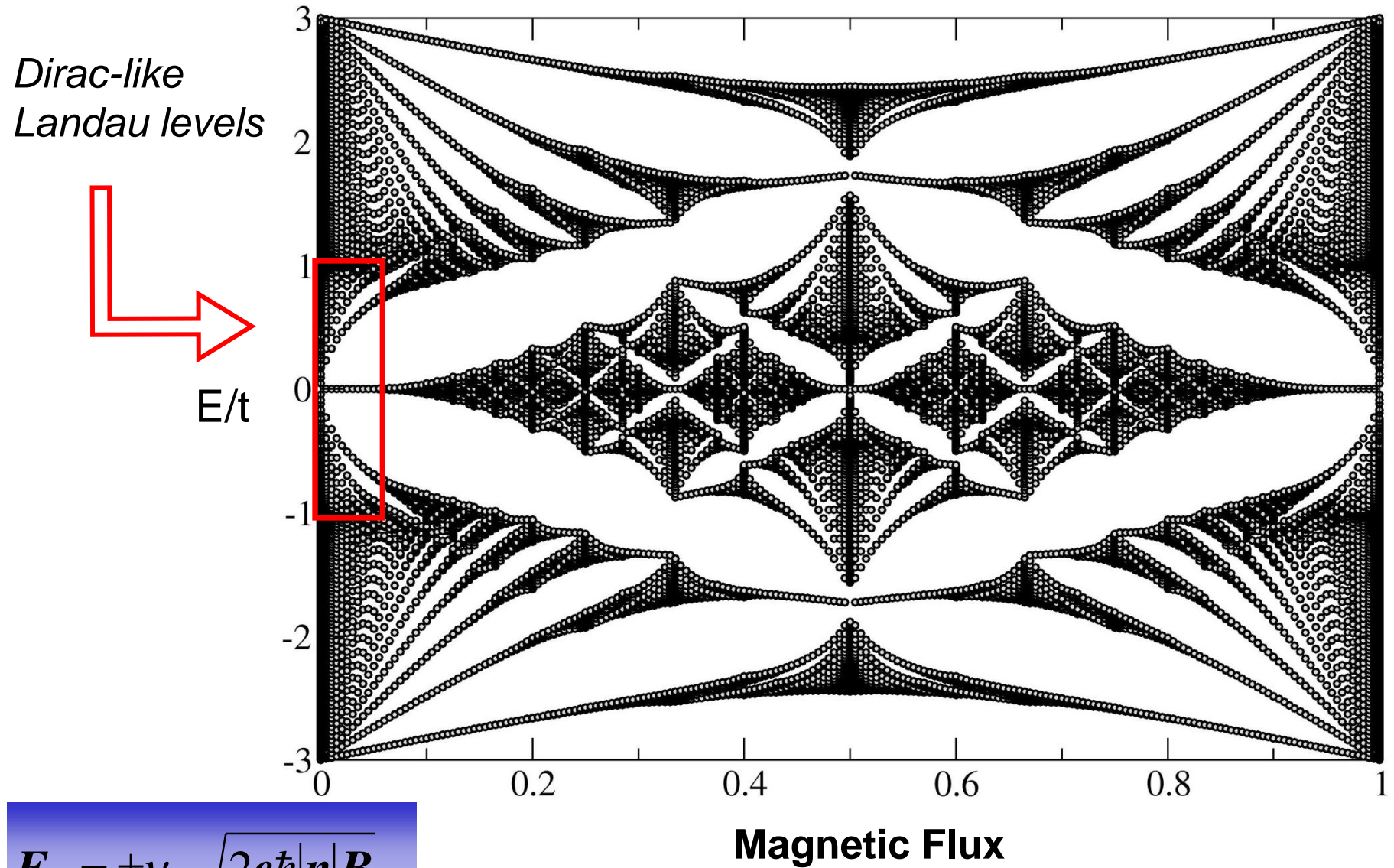


Defeito linear 5757



Defeito linear 585

# 7) Regime Hall Quântico: Espectro de Hofstadter



$$E_n = \pm v_F \sqrt{2e\hbar|n|B}$$