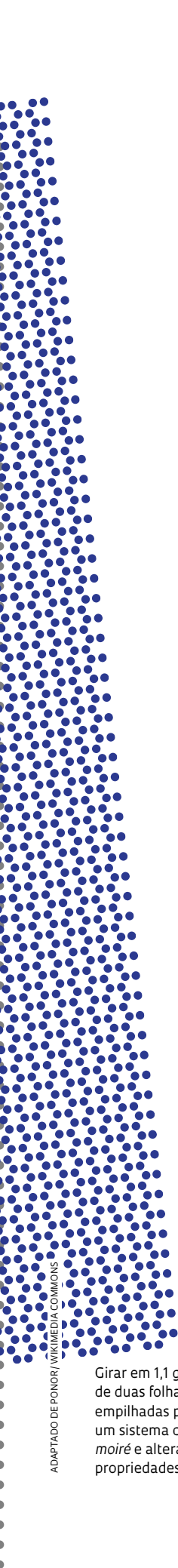


**O  
GIRO  
DO  
GRAFENO**



## Nanoscópio flagra efeitos decorrentes de desalinhar uma de duas folhas sobrepostas desse material

Marcos Pivetta

**N**o início de 2018, em um par de artigos publicados simultaneamente na revista *Nature*, o grupo do físico espanhol Pablo Jarillo-Herrero mostrou experimentalmente que empilhar duas folhas de grafeno, estruturas com um átomo de espessura que lembram uma sucessão de colmeias interligadas de carbono, e girar muito sutilmente uma lâmina em relação à outra poderia produzir dois efeitos diametralmente opostos em função apenas da densidade de elétrons do sistema. Para certos valores desse parâmetro, o material se tornava um isolante e não deixava passar corrente elétrica. Se, além de desalinhar uma das camadas de grafeno em consonância com um ângulo de 1,1 grau, a equipe de pesquisadores do Massachusetts Institute of Technology (MIT), dos Estados Unidos, aumentasse levemente a quantidade de elétrons, as folhas passavam a se comportar como um supercondutor e a corrente elétrica fluía sem qualquer resistência pelo material.

Os experimentos ocorreram a temperaturas bastante baixas, a -271 graus Celsius, muito próximas do zero absoluto, mas os indícios de supercondutividade foram suficientes para esquentar uma área que despontara como teórica no fim dos anos 2000 e ainda não tinha produzido um grande feito laboratorial: a twistrônica, isto é, o estudo dos efeitos produzidos pelo ato de girar uma das folhas de um sistema constituído por duas ou mais camadas de grafeno ou de outros materiais com apenas duas dimensões, como o sulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e o nitreto de boro (BN). Em meados de fevereiro deste ano, uma equipe coordenada por pesquisadores da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) apresentou um

equipamento óptico que pode ser fundamental para entender como funciona a twistrônica.

Em artigo que recebeu destaque de capa na edição do dia 18 daquele mês da *Nature*, o grupo liderado pelo físico Ado Jório descreveu o funcionamento do nanoscópio, aparelho que produz imagens em escala atômica do que ocorre no interior de estruturas como um par de folhas de grafeno deliberadamente desalinhas. “Com o nanoscópio, conseguimos ver onde se localizam os estados vibracionais das folhas giradas de grafeno e tentar entender suas propriedades eletrônicas locais”, explica o pesquisador da UFMG. “Não se trata apenas de um equipamento que produz imagens em alta resolução, mas de uma ferramenta útil para compreender a twistrônica.”

O trabalho é assinado por 13 pesquisadores e pós-graduandos da UFMG, dois outros colegas brasileiros — um da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e outro do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), de Brasília — e oito coautores de instituições do Japão, da Bélgica e dos Estados Unidos. O estudo traz os resultados de medições feitas pelo nanoscópio em duas folhas de grafeno sobrepostas, tendo uma delas sido rotacionada sutilmente. Como nos experimentos da equipe de Jarillo-Herrero, do MIT, a lâmina levemente desalinhas foi girada em diversos ângulos em torno de 1,1 grau, valor apelidado pela comunidade acadêmica de ângulo mágico.

Foram produzidos até agora quatro nanoscópios. Dois estão na UFMG, um na Universidade Federal do Ceará (UFC) e um quarto no Inmetro. Duas unidades do protótipo pré-comercial do aparelho estão sendo montadas no momento e deverão ficar prontas até o meio do ano. De olho em um possível mercado para a venda do equipamento a

Girar em 1,1 grau uma de duas folhas de grafeno empilhadas produz um sistema com padrão *moiré* e altera as propriedades do material

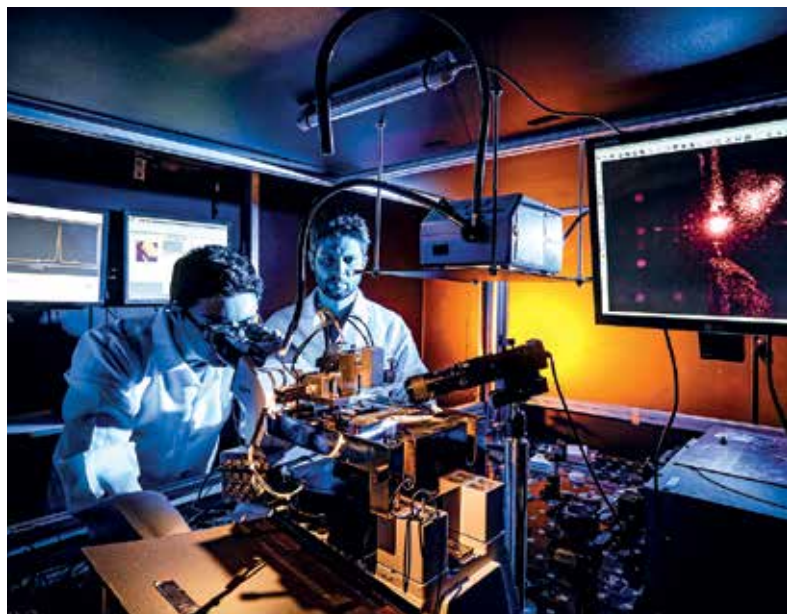


laboratórios de pesquisa e empresas, nove patentes referentes ao nanoscópio foram requisitadas no Brasil, duas delas também no exterior. Os direitos de produção comercial do equipamento, que serão divididos pela UFMG e entidades financiadoras das pesquisas, serão provavelmente repassados a uma pequena empresa que nasceu dos trabalhos da equipe de Jório e hoje é coordenada por três ex-alunos da pós-graduação da universidade mineira, a spin-off Fábrica de Nanossoluções (FabNS).

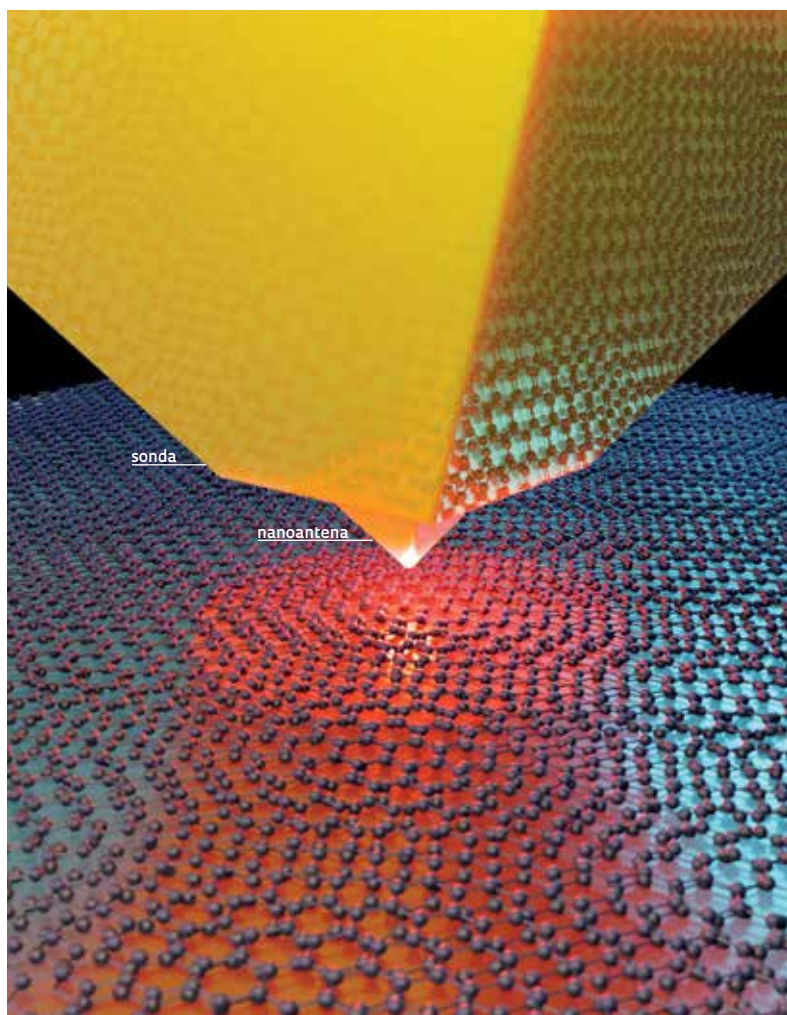
“Quando iniciamos em 2018, cerca de 70% dos componentes do nanoscópio eram importados e 30% nacionais”, comenta o doutor em engenharia elétrica Cassiano Rabelo, outro coautor do estudo e um dos sócios da FabNS. “Hoje provavelmente deve ser o contrário. Mas o mais importante é o conhecimento que temos sobre a construção do aparelho.” Jório estima que um nanoscópio poderá ser vendido por € 250 mil, cerca de R\$ 1,6 milhão, após validação do produto com clientes-chave. “Com certeza, o equipamento ainda precisará ser melhorado e as informações geradas pelos primeiros compradores serão muito úteis para aprimorar o nanoscópio”, pondera Jório.

O desenvolvimento específico do aparelho comercial começou em 2018, mas a iniciativa tecnológica se beneficiou de investimentos feitos pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) desde meados dos anos 2000 em pesquisas nas áreas de nanotecnologia e de grafeno realizadas pelo grupo da UFMG. O financiamento dessa versão do equipamento teve o apoio da Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (Codemge), empresa pública que bancou a construção de uma planta-piloto de grafeno no estado. O projeto também se beneficiou do acordo firmado com duas unidades da Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (Embrapii): a situada no Departamento de Ciência da Computação da UFMG, que concebeu o software de controle e análise usado no nanoscópio, e o Senai-Cimatec, de Salvador, que desenvolveu partes do hardware.

**E**m sistemas formados por sucessivas camadas de materiais bidimensionais, como duas ou mais folhas de grafeno, um giro modesto da ordem de 1,1 grau é capaz de produzir alterações radicais nas propriedades dessas estruturas, sobretudo as eletrônicas, e levar à supercondutividade. Esse desalinhamento de uma das lâminas encaixadas de grafeno gera imagens dentro de um padrão de interferência denominado na física, na matemática e nas artes visuais de sistema *moiré*, pontuado por franjas claras e escuras, semelhante à ilustração de folhas de grafeno sobrepostas na página que abre esta reportagem. Em impres-



1



2

No alto, pesquisadores da UFMG testam o nanoscópio. Acima, representação da sonda e da nanoantena do equipamento sobre um sistema desalinhado de folhas de grafeno

# A PROPRIEDADE INTELECTUAL DO NANOSCÓPIO CRIADO PELA UFMG É PROTEGIDA POR NOVE PATENTES

são gráfica, uma figura colorida é gerada pela sobreposição perfeita de quatro camadas de tons distintos (preto, amarelo, ciano e magenta). Se uma dessas camadas se desloca um pouco em relação às demais, a imagem fica fora de registro e surge um padrão *moiré*. O que é erro nas artes gráficas pode se revelar um acerto ou ao menos um fascinante campo de estudo da twistrônica.

Desalinhar na medida certa uma das folhas de grafeno para que novas propriedades apareçam não é um processo trivial. “Essa é uma das partes mais difíceis de nosso trabalho”, comenta o físico Andreij Gadelha, primeiro autor do artigo da *Nature*, que concluiu seu doutorado na UFMG em 2019. Acertar o ângulo mágico depende de uma certa destreza manual. Os pesquisadores usam controles ópticos que necessitam literalmente de uma mãozinha humana para atingir o ângulo desejado de deslocamento. “Demorei um ano para aprender a dominar a técnica”, conta Gadelha. Contudo, os sistemas com camadas de materiais bidimensionais às vezes desfazem espontaneamente o pequeno giro e suas folhas voltam a se justapor de forma perfeita, pondo fim ao ângulo mágico.

Não há uma explicação consensual sobre por que deslocar uma das camadas de estruturas bidimensionais altera as características do material. No caso da supercondutividade, especula-se que as interações entre os elétrons e os modos de vibrações internas, associados a fenômenos quânticos ainda pouco compreendidos, mudam de forma significativa em razão dessa alteração de arquitetura entre as camadas de materiais bidimensionais. “Uma das explicações para os efeitos da twistrônica faz referência à teoria da correlação eletrônica”, explica o físico Rodrigo Capaz, da Universidade Federal do Rio de

Janeiro (UFRJ), que, desde outubro passado, trabalha temporariamente no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas, com o apoio de bolsa da FAPESP para pesquisadores visitantes. “Segundo esse conceito, os elétrons da amostra perderiam seu comportamento individual e passariam a atuar como um ente coletivo.” Capaz já publicou artigos com simulações de até quatro folhas de grafeno empilhadas, das quais duas são giradas.

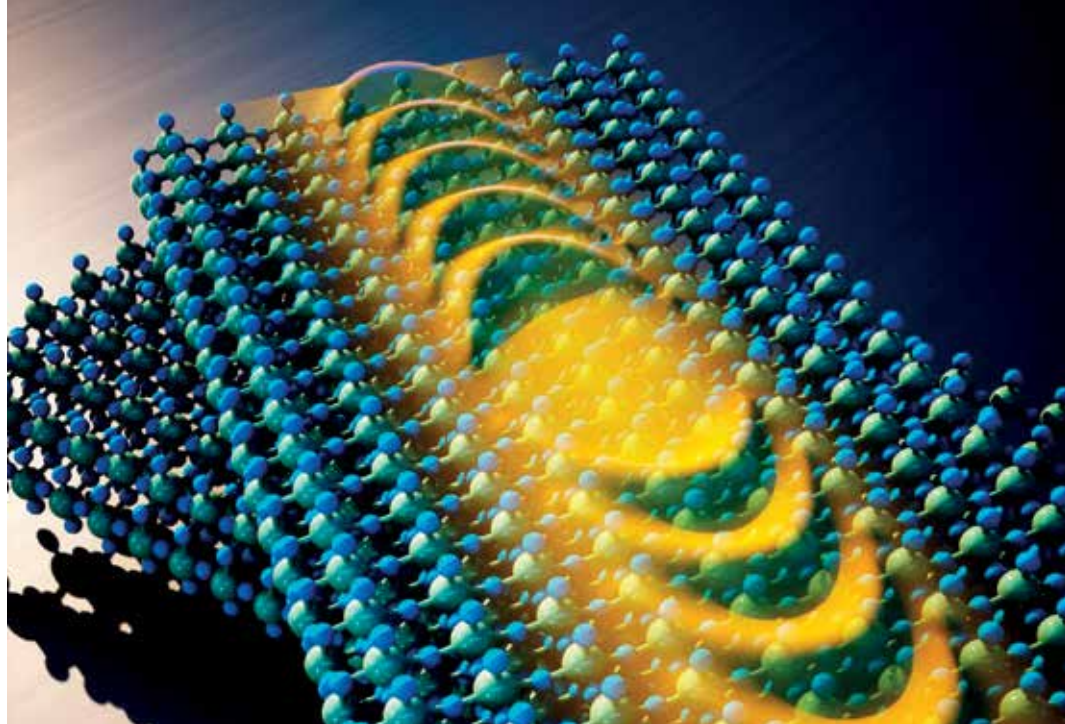
O nanoscópio é uma versão turbinada, com resolução aumentada, de um espectrômetro Raman associado a um microscópio de varredura (escaneamento) por sonda, usado para gerar imagens em nível atômico. Ele “enxerga” estruturas tão diminutas quanto 10 nanômetros, onde cabem algo entre 50 e 70 átomos de carbono, dependendo da molécula e da fase (estado da matéria) em que se encontram. “Nosso aparelho tem uma eficiência de 10 a 100 vezes maior do que a de outros equipamentos comerciais disponíveis no mercado”, afirma Jório. A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva em que a luz é empregada para realizar análises físico-químicas de um composto. Sua base analítica deriva das interações da luz com as vibrações moleculares de um material.

Em termos simplificados, a técnica funciona assim: ilumina-se uma amostra com uma fonte de laser e observa-se o padrão de espalhamento da luz que incidiu sobre o objeto de estudo. A maior parte da radiação espalhada terá a mesma frequência da luz emitida. No entanto, uma pequena parcela exibirá diferentes comprimentos de onda (cores). A partir das características dessa porção distinta de luz espalhada, é possível inferir certas propriedades do material, como sua estrutura, fase e interações moleculares. O indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) ganhou o Nobel de Física em 1930 por ter descoberto esse efeito de espalhamento da luz (daí o nome da técnica).

O nanoscópio inicia seu trabalho jogando luz sobre uma área circular de cerca de 1 micrômetro, equivalente a mil nanômetros, de diâmetro. Em seguida, por meio de uma nanoantena dotada de uma ponta com 10 nanômetros de diâmetro, o aparelho promove uma espécie de escaneamento dessa área 100 vezes menor do que a inicialmente iluminada. Essa varredura da superfície da amostra registra as forças de Van der Waals, um tipo de interação fraca entre átomos e moléculas e a luz espalhada localmente, e permite reconstruir, a partir dessas medições, uma imagem do material. A resolução máxima da técnica é determinada pelo tamanho da ponta da nanoantena. O uso da nanoantena, que tem uma forma piramidal e foi desenvolvida na UFMG e no Inmetro, é o grande diferencial do equipamento. Sem ela não seria possível chegar à resolução final alcançada.



Propriedades de outros materiais 2D, como as folhas de trióxido de molibdênio do desenho ao lado, também são alteradas por giros em uma de suas camadas



Isso porque a resolução máxima dos microscópios ópticos convencionais é, por limitações físicas do fenômeno de difração da luz, de cerca de 500 nanômetros.

**D**escoberto em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov, uma dupla de físicos russos da Universidade de Manchester, no Reino Unido, que, por esse feito, ganharia o Nobel de 2010, o grafeno é um dos materiais mais simples e surpreendentes que se conhece. É, ao mesmo tempo, leve, flexível e extremamente resistente do ponto de vista mecânico. Também é bom condutor térmico e de eletricidade. Propriedades inesperadas já foram verificadas experimentalmente em diferentes formas de grafeno, puras ou associadas a outros elementos ou compostos químicos. O que chama a atenção na twistrônica das folhas de grafeno e de outros materiais bidimensionais que podem ser empilhados e girados é a ausência da necessidade de promover alterações químicas para atingir resultados surpreendentes, como a supercondutividade. Basta, aparentemente, girar corretamente uma das camadas.

As bases do que viria a ser a twistrônica remontam à segunda metade da década retrasada. Em 2007, o físico teórico brasileiro Antônio Castro Neto, hoje na Universidade Nacional de Singapura, sugeriu que comprimir duas folhas de grafeno levemente desalinhadas poderia gerar novas propriedades eletrônicas. Em 2011, Allan MacDonald, da Universidade do Texas, nos Estados Unidos, propôs que poderiam ocorrer mudanças eletrônicas significativas em duas folhas de grafeno caso uma delas fosse girada cerca 1,1 grau, o twist do ângulo mágico. O setor não se desenvolveu muito

rapidamente até que, sete anos mais tarde, um de seus ex-alunos da pós-graduação, o espanhol Pablo Jarillo-Herrero, registrasse supercondutividade em experimentos com folhas de grafeno giradas de acordo com o ângulo mágico.

“Os trabalhos de Jarillo-Herrero deram um novo boom à área”, comenta o físico teórico Dario Bahamon, do Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno, Nanomateriais e Nanotecnologias (MackGraphe), da Universidade Presbiteriana Mackenzie, de São Paulo, apoiado pela FAPESP. Neste ano, Bahamon publicou, ao lado de colegas da Universidade Autônoma de Madri, seu primeiro estudo com lâminas de grafeno empilhadas, das quais uma foi girada em consonância com o ângulo mágico. “Simulamos qual seria a resposta magnética nessa situação.” Se, além de despertar o interesse de teóricos, os físicos experimentais continuarem se debruçando em seus laboratórios sobre amostras de folhas giradas de grafeno, é possível que surja um pequeno mercado de consumidores potencialmente interessados em um nanoscópio. Ao menos esse é o desejo de Ado Jório e de seus colegas da UFMG. “Recebi muitos convites para conferências depois da publicação do artigo na *Nature*. O interesse por conhecer melhor o equipamento é grande”, diz Jório. ■

#### Projeto

Resolução atômica em microscopia de força atômica (nº 20/06257-7); Modalidade Auxílio à Pesquisa – Pesquisador Visitante – Brasil; Pesquisador responsável Adalberto Fazio (CNPq); Beneficiário Rodrigo Capaz (UFRJ); Investimento R\$ 194.320,00.

#### Artigos científicos

GADELHA, A. C. *et al.* Localization of lattice dynamics in low-angle twisted bilayer graphene. *Nature*. v. 590, 18 fev. 2021.

CAO, Y. *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*. v. 556, 5 abr. 2018.