

# Emissão de Elétrons por Efeito de Campo em Dispositivos de Grafeno

Tiago Campolina Barbosa

Março de 2012

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

## Emissão de Elétrons por Efeito de Campo em Dispositivos de Grafeno

Tiago Campolina Barbosa

Orientador: Prof. Elmo Salomão Alves

Co-orientador: Prof. Flávio Orlando Plentz Filho

*Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE em FÍSICA.*

Março de 2012

*“Mas se essa transformação da inteligência não te reergue o coração com o aperfeiçoamento íntimo, se os princípios que abraças não te fazem melhor, à frente dos nossos irmãos da Humanidade, para que te serve o conhecimento? Se uma força superior não te educa as emoções, se a cultura não te dirige para a elevação do caráter e do sentimento, que fazes do tesouro intelectual que a vida te confia?”*

Emmanuel – Francisco C. Xavier

(Pedro Leopoldo, 10 de junho de 1952)

*“Temos muito a construir, vamos juntos à obra!”*

Mario Mazzoni

# Agradecimentos

---

De que outra forma começar estes agradecimentos se não pelos meus pais. São meus maiores exemplos. Fizeram o possível e o impossível para estarem ao meu lado me apoiando e incentivando na busca pelos meus sonhos. Ensinaram-me o respeito, a integridade, a honestidade, a importância da família e vários outros valores que fazem de mim uma pessoa melhor. Se a cada dia me torno um homem melhor, eu o faço seguindo seus passos.

Aos meus irmãos que sempre acreditaram em mim e no meu potencial.

Aos meus avôs Euro e Wilson (*in memoriam*) e à minha avó Dorinha pelos exemplos de vida e pelo carinho em todos os momentos. Pelo sentimento sincero e sem medidas. Aos meus tios e tias, primos e primas, estando longe ou perto. Pelo carinho e amor de uma grande família. Estar com vocês é sempre lugar de brincadeiras, risos e alegria. Pela felicidade de tê-los em minha vida.

Ao Elmo e ao Flávio por propiciarem um ambiente único de trabalho no qual sempre me senti acolhido e motivado a fazer o meu melhor. Pelas ideias e discussões. Aqui também entram a Juliana e o Eduardo, meus companheiros de labuta. A todos vocês pelo reconhecimento e pelo sentimento único de fazer parte de um grupo no qual todos somos fundamentais, independente de títulos. E também cabe o Daniel Elias, de suma importância nos meus primeiros passos na iniciação científica.

Ao pessoal do Raman: Leandro Malard, Daniela Mafra, Luiz Gustavo, Sara Costa, Luciano, Rogério, sempre solícitos. Agradeço-lhes não só pelos serviços prestados como também pela amizade.

Aos meus amigos do Colégio Militar, os irmãos que pude escolher. Grande parte da minha alegria vem de estar com vocês nas infinitas estripulias que já fizemos e que ainda faremos nesse mundão de meu Deus. Graças a vocês posso discordar do jargão dos “poucos amigos, mas os melhores”, amigos tenho muitos e são os melhores.

Ao Tche e Debarba, companheiros sempre presentes em qualquer lugar ou situação; ao Tanus e Fernando, pessoas ímpares e de grande conhecimento musical; ao Mario, grande amigo e professor nas horas vagas; à Lu, minha afilhadinha querida; à Ingrid, por estar

# Agradecimentos

---

sempre por perto, até mais do que eu mereço; à Bárbara Rosa pela palavra amiga e pela sinceridade nas horas certas; à Monique pelo companheirismo de sempre; à Michelle pelas boas conversas; à Ana Paula com suas caronas e conversas filosóficas que chegam do nada e geralmente não acabam em lugar nenhum, mas deixam a satisfação de um bom papo. À Lídia, Lígia, Regiane, Julia, que chegaram de mansinho conquistando seu lugar. E a todos os outros amigos da física, que porventura eu não tenha citado os nomes por leviandade minha: só tenho a lhes agradecer por fazerem a rotina de trabalho muito mais agradável.

A todos os companheiros de Forró, de Rock, de Samba, enfim, das festanças que permitiram o descanso mental necessário ao bom cumprimento dos meus deveres.

Ao Pádua, por manter a sala limpa tão impecável e funcionando quanto possível. Ao Sr. João, ao Tiago e ao Rubens das oficinas mecânica e eletrônica por fazerem o seu melhor para nos ajudar. Ao Clóvis e ao pessoal da criogenia pelo trabalho imprescindível ao desenvolvimento da nossa pesquisa.

À Shirley e demais funcionários da biblioteca, pelo pronto atendimento, mas, principalmente, pelo carinho com que sempre nos recebem.

À Marluce, à Iêda e à equipe da secretaria da pós-graduação por resolver toda a parte burocrática e esclarecer minhas dúvidas nos mínimos detalhes.

A todos que me deram forças durante o desenvolvimento desse trabalho.

A todos que me mandaram mensagens dizendo que as festas de final de ano, praias no verão e Carnaval estavam boas enquanto eu trabalhava (risos), mas com a intenção de me dizer que sentiam minha falta. Com certeza eu senti a falta de vocês tanto quanto ou ainda mais.

Aos companheiros de Doutrina Espírita, trabalhadores da última hora.

E a Deus, por tudo.

# Resumo

---

Desde que o grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004 por meio da técnica de clivagem micromecânica de grafite, muitos grupos de pesquisa focaram seus trabalhos no estudo das propriedades deste material. O grafeno é um sistema estritamente bidimensional, muito resistente à tensão mecânica e que apresenta alta mobilidade de portadores de carga, efeito hall quântico anômalo observado até mesmo à temperatura ambiente e condutividade elétrica não nula mesmo quando a densidade de portadores de carga aproxima-se de zero. Devido à grande razão entre o comprimento e a espessura das bordas do grafeno e à sua excelente condutividade elétrica, espera-se que ele seja um ótimo emissor de elétrons por efeito de campo elétrico.

Neste trabalho, utilizamos a clivagem micromecânica de grafite natural para obter flocos de grafeno de uma ou mais camadas depositados sobre substratos de Si/SiO<sub>2</sub>. Com esse material, fabricamos dispositivos por meio de litografia óptica em uma arquitetura específica para medidas de emissão por campo. Foram tentados diferentes métodos de fabricação e os resultados foram avaliados. Os dispositivos foram colocados em uma câmara de vácuo e medimos a corrente elétrica de emissão do grafeno em função da tensão elétrica aplicada. Os resultados experimentais foram ajustados de acordo com a teoria de Fowler-Nordheim e comparados com os poucos trabalhos descritos na literatura.

# Abstract

---

Since graphene was first isolated in 2004 by the micromechanical exfoliation of graphite, many research groups focused their works in studying the properties of this material. Graphene is a strictly bidimensional system very resilient to mechanical tension which presents high charge carriers mobilities, anomalous quantum hall effect observed even at room temperature and non vanishing conductivity even when the density of charge carriers approaches zero. Due to its high edge aspect ratio and to its excellent electrical conductivity, it is expected that graphene will be a wonderful field-emission device.

In this work, we use the standard micromechanical exfoliation method of natural graphite to obtain single-layer graphene flakes over Si/SiO<sub>2</sub> substrates. Graphene devices were fabricated by photolithography specifically for field emission measurements. We tried several fabrication methods and the results were evaluated. The devices were loaded in a vacuum chamber and I(V) curves were measured between the contacted graphene and a metallic anode. Our experimental results were fitted according to the Fowler-Nordheim theory and compared with the few recent works described in the literature.

# Sumário

---

---

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	iii
ABSTRACT.....	iv
INTRODUÇÃO .....	1
1.1 – Apresentação.....	1
1.2 – Grafeno .....	1
1.2.1 – Estrutura eletrônica e a rede do grafeno .....	5
1.3 – Emissão por Campo .....	8
EMISSÃO DE ELÉTRONS POR CAMPO ELÉTRICO INTENSO.....	11
2.1 – Princípios da Emissão por Campo .....	11
2.1.1 – Fator de Aumento de Campo $\beta$ .....	16
2.2 – Medindo Emissão por Campo.....	18
2.3 – Emissão por campo de dispositivos baseados em grafeno.....	20
2.3.1 – Pesquisa aplicada .....	20
2.3.2 – Pesquisa em flocos individuais .....	22
2.3.3 – Algumas Considerações.....	24
FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS DE EMISSÃO POR CAMPO COM GRAFENO.....	25
3.1 – Obtenção de grafeno .....	25
3.2 – Fabricação de Dispositivos .....	27
3.3 – Dispositivos para Medidas de Emissão por Campo Elétrico .....	29
3.3.1 – Dispositivos com contato superior.....	29
3.3.2 – Dispositivos com contatos laterais fabricados por litografia óptica .....	31
3.3.3 – Dispositivos com contato lateral em flocos de grafeno cortados por feixe de íons .....	33
INSTRUMENTAÇÃO, RESULTADOS EXPERIMENTAIS E CONCLUSÃO.....	36
4.1 – Montagem Experimental.....	36
4.2 – Medidas de emissão por campo .....	39
4.2.1 – Medidas de emissão por campo a partir da superfície do grafeno.....	40
4.2.2 – Medidas de emissão por campo a partir de bordas do grafeno .....	41
4.3 – Conclusão e perspectivas .....	44
REFERÊNCIAS.....	47

# Capítulo 1

---

## INTRODUÇÃO

### 1.1 – Apresentação

Este capítulo traz uma breve descrição das propriedades do grafeno e o porque desse material ser tão estudado desde que foi isolado pela primeira vez, em 2004 [1]. Posteriormente, apresenta um resumo do fenômeno de emissão de elétrons por campo, desde os primeiros estudos até as aplicações mais recentes.

### 1.2 – Grafeno

O carbono é o elemento base da química orgânica. Esse elemento pode ser encontrado na natureza em sua forma amorfa ou cristalina. Em sua forma cristalina, é encontrado no grafite ou no diamante, materiais completamente distintos e cada um com suas respectivas propriedades físicas e químicas. Sendo ambos formados apenas por átomos de carbono, o que os torna tão diferentes é a ligação química entre os átomos na estrutura cristalina.

No diamante, os átomos formam um arranjo tridimensional tetraédrico no qual cada carbono se liga a outros quatro formando um material extremamente rígido e eletricamente isolante (figura 1.1-a). No grafite, cada átomo se liga a outros três carbonos numa estrutura hexagonal formando planos, planos estes ligados por uma interação fraca, a força de Van der

# Capítulo 1

---

Waals (figura 1.1-b). Devido a essa estrutura, o grafite é facilmente esfoliado e bom condutor elétrico.

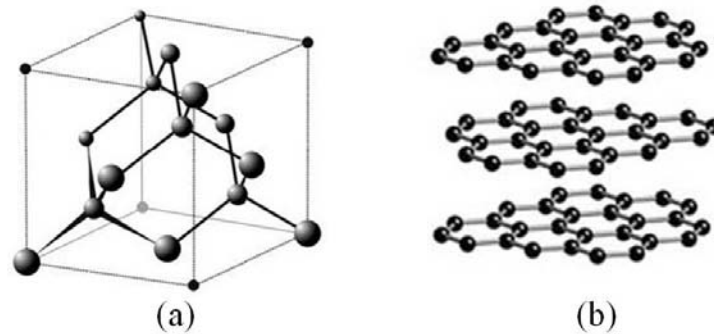


Figura 1.1: a) Estrutura tetraédrica de átomos de carbono que formam o diamante; b) estruturas hexagonais com átomos de carbono nos vértices formam planos cujo empilhamento origina o grafite.

A cada um dos planos de átomos de carbono da estrutura do grafite, dá-se o nome de grafeno. Até o início do século XXI, acreditava-se que o grafeno, uma estrutura estritamente bidimensional, não poderia ser isolado e só existia como parte de outras estruturas tridimensionais (figura 1.2). Muito já se sabia de sua estrutura eletrônica, porém, eram cálculos teóricos feitos para estudar o grafite [2,3] e sem comprovação experimental.

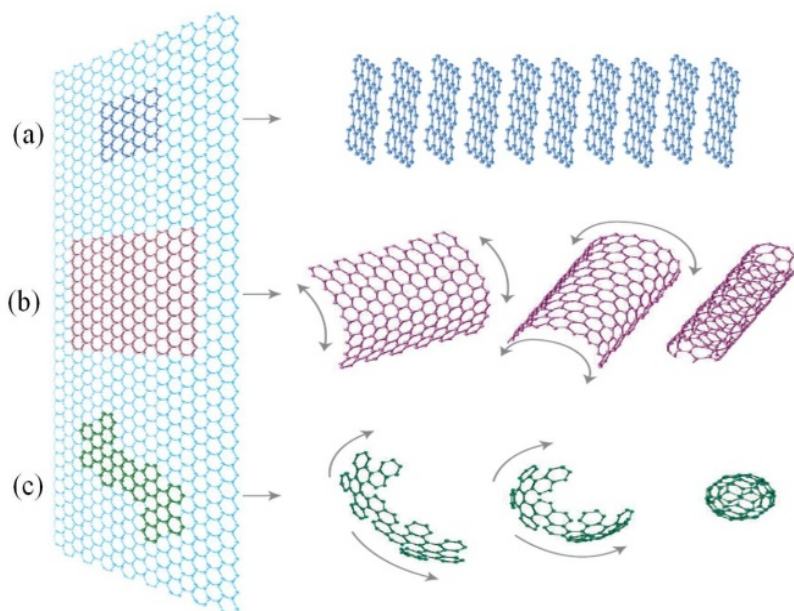


Figura 1.2: Grafeno é a estrutura básica de: a) grafite; b) nanotubos de carbono; c) fulereno. Imagem retirada da referência [4].

# Capítulo 1

---

Em 2004, Novoselov e Geim conseguiram isolar o grafeno por meio de clivagem micromecânica [1,5]. Essa técnica se baseia na esfoliação de grafite com fitas adesivas [1] e é favorecida pela fraca interação entre os planos de grafeno na estrutura do mineral. O estudo dessa estrutura bidimensional ganhou força à medida que novos resultados experimentais foram publicados, comprovando o transporte ambipolar e balístico [1], efeito hall quântico anômalo [6,7] até mesmo à temperatura ambiente [8], alta mobilidade de portadores de carga [7] e que esses portadores se comportam como férmions de Dirac sem massa [7]. Além disso, devido às ligações covalentes do grafeno, ele é um dos materiais mais fortes da natureza, apresentando alta resistência à tensão mecânica [9].

Ainda que a esfoliação de grafite seja uma técnica simples, sua maior dificuldade está justamente na identificação do grafeno sobre o substrato. A solução chave para esse problema foi a descoberta de que ele é visível em um microscópio óptico desde que depositado sobre um substrato de silício, coberto com uma camada de dióxido de silício de espessura bem determinada [5]. Mesmo tendo espessura atômica, uma camada de grafeno (GMC) altera suficientemente o contraste óptico para que o número de camadas seja facilmente distinguido (figura 1.3-a).

Investigando melhor o processo de formação das imagens, Blake *et al.* estudaram a dependência do contraste óptico criado pelo GMC com a espessura do  $\text{SiO}_2$  e com o comprimento de onda da luz utilizada [10]. Com isso, estabeleceram as condições para se identificar o grafeno sobre óxido de silício de várias espessuras (figura 1.3-b) bem como para outros filmes, como o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Assim, basta ajustar corretamente os parâmetros de iluminação do microscópio óptico para que flocos depositados sobre  $\text{SiO}_2$  de qualquer espessura sejam visíveis.

# Capítulo 1

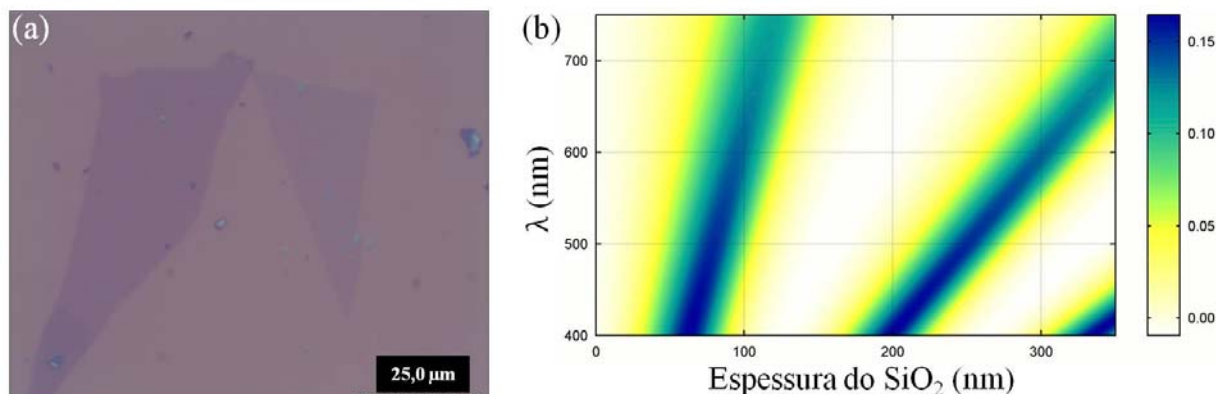


Figura 1.3: a) Grafeno de duas camadas (esquerda) e de uma camada (direita) produzidos por clivagem micromecânica e depositados sobre substrato de Si com SiO<sub>2</sub> de 300nm de espessura. b) Contraste óptico do grafeno em função do comprimento de onda  $\lambda$  da luz utilizada e da espessura do óxido – a escala de cor à direita mostra o contraste esperado [10].

Apesar da qualidade cristalina (ausência de defeitos, alta mobilidade, etc.) apresentada pelo grafeno esfoliado, este método apresenta limitações quanto à produção em larga escala. Visando aplicações industriais, outras linhas de pesquisa focaram em métodos que permitissem sintetizar flocos maiores ou até mesmo filmes. Entre elas, vale citar a sublimação de silício ao se aquecer carvão de silício: enquanto o Si sublima, os átomos de carbono vão se ligando na superfície do substrato formando o grafeno [11]. Outro importante método de produção é o crescimento epitaxial por deposição química na fase vapor (CVD) de hidrocarbonetos sobre metais catalisadores, principalmente níquel [12,13] ou cobre [14,15,16]. Durante esse crescimento, o hidrocarboneto é aquecido, a molécula do gás se quebra e o carbono deposita-se sobre o metal. Dentre essas alternativas, o crescimento epitaxial por CVD parece ser o mais promissor em termos de aplicações tecnológicas com produção em larga escala, e dispositivos, como eletrodos transparentes de filmes de grafeno, já estão sendo testados [17] (figura 1.4).

# Capítulo 1

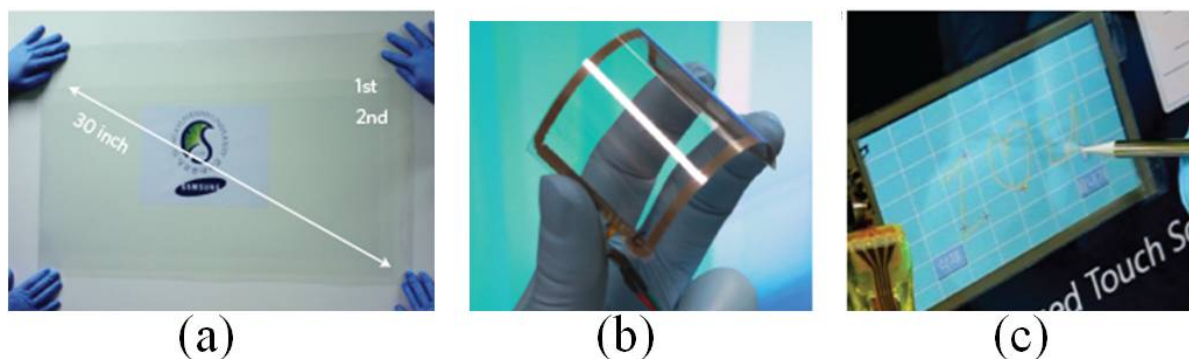


Figura 1.4: a) Filme transparente de grafeno de duas camadas produzido por CVD sobre cobre e transferido camada por camada para um filme fino de politereftalato de etileno (ou plástico PET) com diagonal medindo pouco mais de 70cm; b) eletrodo transparente de grafeno/PET flexível; c) eletrodo transparente de grafeno/PET utilizado como tela sensível ao toque em fase de testes. Imagem retirada da referência [17].

## 1.2.1 – Estrutura eletrônica e a rede do grafeno

Na estrutura do grafeno, os átomos de carbono formam uma rede hexagonal, com ligações covalentes coplanares, separadas por um ângulo de  $120^\circ$ . Para facilitar a descrição, consideramos que essa rede é triangular, com dois átomos por célula unitária devido aos dois sítios inequivalentes A e B (figura 1.5-a). Os vetores primitivos da rede direta podem ser escritos, em coordenadas cartesianas, da seguinte forma [18]:

$$\vec{a}_1 = \frac{3a_c}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}a_c}{2} \hat{y} \quad (1.1-a) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \frac{3a_c}{2} \hat{x} - \frac{\sqrt{3}a_c}{2} \hat{y}, \quad (1.1-b)$$

onde  $a_c \approx 1.42 \text{ \AA}$  é o comprimento da ligação C-C. A partir de um sítio B, pode-se chegar a qualquer outro sítio B por meio de uma translação de  $\mathbf{R}_B$ , e a qualquer sítio A, por uma translação  $\mathbf{R}_A$  dadas por:

$$\vec{R}_B = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.2-a) \quad \text{e} \quad \vec{R}_A = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 + \vec{\tau}, \quad (1.2-b)$$

onde  $n, m$  são inteiros e  $\tau$  é um vetor que liga um determinado sítio a um outro sítio próximo (primeiros vizinhos), podendo ser  $\tau_1, \tau_2$  ou  $\tau_3$ , como ilustrado na figura 1.5-a.

# Capítulo 1

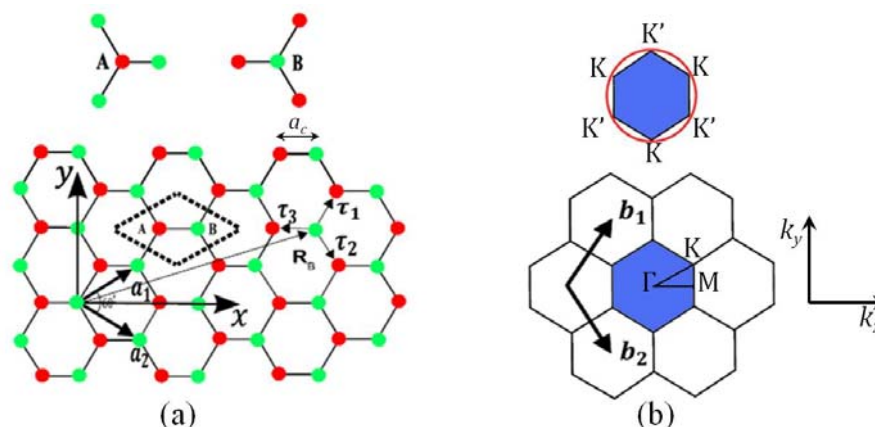


Figura 1.5: Em (a), temos a rede direta do grafeno; a linha tracejada indica a célula unitária contendo os dois sítios inequivalentes A e B;  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores primitivos da rede direta e  $\boldsymbol{\tau}_1$ ,  $\boldsymbol{\tau}_2$  e  $\boldsymbol{\tau}_3$  são vetores que ligam um sítio aos seus primeiros vizinhos;  $a_c$  é o tamanho da ligação C-C. Em (b), temos a rede recíproca indicando os pontos de simetria  $\Gamma$ , M, K e  $K'$ ;  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são os vetores primitivos da rede recíproca e a região destacada em azul é a primeira zona de Brillouin.

Construindo a rede recíproca (figura 1.5-b), temos os vetores primitivos:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_c} \widehat{k}_x + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_c} \widehat{k}_y \quad (1.3-a) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_c} \widehat{k}_x - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_c} \widehat{k}_y \quad (1.3-b)$$

e a primeira zona de Brillouin é um hexágono de vértices K e  $K'$  cujas coordenadas são  $(0, \pm 4\pi/3\sqrt{3}a_c)$  e  $(\pm 2\pi/3a_c, \pm 2\pi/3\sqrt{3}a_c)$ . É interessante construir a rede recíproca, pois todas as informações da estrutura cristalina estão contidas na primeira zona de Brillouin (região em azul na figura 1.5-b), sendo as zonas seguintes apenas repetições periódicas desta primeira [19]. Por isso, os cálculos de estrutura de banda e diagramas de dispersão são mostrados apenas nessa zona.

Os átomos de carbono podem formar orbitais hibridizados sp (cianeto de hidrogênio),  $sp^3$  (diamante) e  $sp^2$  (grafite, grafeno). No grafeno, cada átomo de carbono liga-se a outros três por meio dos orbitais hibridizados  $sp^2$  formando as chamadas ligações  $\sigma$ . Essas ligações são coplanares e formadas por uma mistura dos orbitais 2s,  $2p_x$  e  $2p_y$  e a grande resistência deste material deve-se à estas ligações [18]. As propriedades elétricas, como a excelente condutividade, devem-se ao orbital  $2p_z$  [18], perpendicular aos demais. Assim, o cálculo de estrutura de bandas baseia-se justamente no orbital não ligado  $p_z$ .

# Capítulo 1

---

Para o cálculo de estruturas de banda, a aproximação mais utilizada é o método *Tight-Binding*. Nesse método, considera-se as funções de onda dos elétrons como uma combinação linear de orbitais atômicos [19]. Usando como base as funções de Bloch construídas a partir dos orbitais  $2p_z$  e levando-se em conta apenas as interações entre primeiros vizinhos (dados pelos vetores  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  ou  $\tau_3$ ), obtém-se a seguinte relação de dispersão [18]:

$$E_{\pm} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3a_c}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a_c}{2} k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}a_c}{2} k_y\right)}, \quad (1.4)$$

onde o sinal  $+(-)$  gera a banda  $\pi$  ( $\pi^*$ ) e  $t$  é o elemento da matriz de transferência (energia de *hopping*) entre primeiros vizinhos, que vale aproximadamente 2.8eV [18], valor estimado a partir de cálculos de primeiros princípios.

Expandindo-se a equação 1.4 para vetores de onda  $\mathbf{k}$  em torno de um dos pontos K (ou K'), chega-se à relação de dispersão linear:

$$E_{\pm} \approx \pm \hbar k v_F, \quad (1.5)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  e  $v_F = 3ta_c/2\hbar \approx 1 \times 10^6$  m/s [7]. Com isso, vê-se que os pontos K e K' são pontos de alta simetria da rede nos quais as bandas de energia  $E_+$  e  $E_-$  se tocam. Por isso, o grafeno é chamado de semicondutor de *gap* nulo [4].

A equação 1.4 prevê uma simetria entre as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ . Levando-se em conta a interação com segundos vizinhos, essa simetria é quebrada, mas mantém-se a relação linear em torno dos pontos K e K' (equação 1.5). Da equação 1.4 e com correções de segundos vizinhos, obtém-se o diagrama de dispersão, ilustrado na figura 1.6.

# Capítulo 1

---

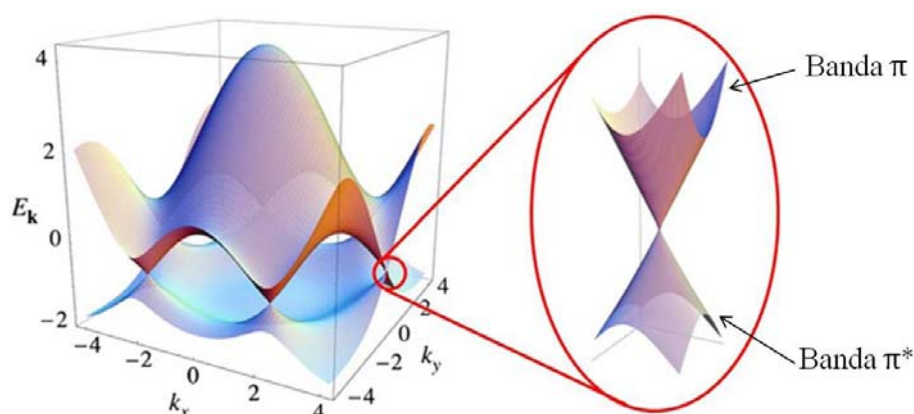


Figura 1.6: Diagrama de dispersão para o grafeno. Em destaque, a dispersão linear nos pontos K e K' e a ausência de *gap* entre as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ . Imagem retirada da referência [18].

A relação de dispersão linear em torno do ponto K (ou K') é uma equação que formalmente descreve férmions relativísticos sem massa [4]. Assim, nas condições em que a equação 1.5 é válida, tem-se um sistema descrito pela equação de Dirac, que une a Teoria da Relatividade Especial à Mecânica Quântica. Isso justifica o grande interesse despertado pelo grafeno mostrando que ele é um material no qual pode-se estudar ramos da Física pouco explorados experimentalmente, como a Eletrodinâmica Quântica [20].

## 1.3 – Emissão por Campo

A emissão por campo foi descoberta por R. W. Wood em 1897 no que ele chamou de “nova forma de descarga de catodo” ao observar um arco elétrico entre partículas de platina em tubos de vácuo [21]. No entanto, Wood não conseguiu explicar corretamente suas observações. Isso só foi possível algum tempo depois com o advento da mecânica quântica na segunda década do século XX. Em 1928, tomando por base o tunelamento quântico e a equação de Schrödinger, Fowler e Nordheim deduziram uma equação para a corrente produzida por emissão por campo [22,23] e estudaram a emissão de elétrons a partir da superfície de metais para o vácuo.

Ao longo do século XX, essa teoria sofreu modificações, correções e adaptações. Murphy e Good fizeram uma formulação mais ampla que descreve a corrente de emissão total, isto é, envolvendo as emissões por campo e a termiônica [24]. Recentemente, foram feitas correções para levar em conta aspectos microscópicos da superfície emissora por meio

# Capítulo 1

---

da introdução de um fator  $\beta$  para levar em conta o aumento de campo por fator geométrico [25,26,27].

Um dos usos mais comuns da emissão por campo está na fabricação de alguns tipos de canhões de elétrons. A emissão de elétrons nesses dispositivos pode acontecer de várias formas: termiônica (induzida por aquecimento), fotoinduzida (liberação de elétrons por efeito fotoelétrico), emissão fria (por emissão de campo) ou por fonte de plasma (liberação de elétrons pela ionização de um gás).

Atualmente, os canhões de elétrons são usados, principalmente, como fontes de elétrons em microscópios eletrônicos de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Nesses equipamentos, o canhão é dotado de um filamento emissor de elétrons por emissão termiônica ou por campo. O feixe de elétrons produzido é, então, acelerado por uma diferença de potencial na direção do material estudado.

Os estudos recentes de emissão por campo buscam otimizar essas vantagens incorporando materiais nanoestruturados ao emissor, como nanotubos de carbono [28] (figura 1.7). Isso produz um aumento no fator  $\beta$  e diminuição do limiar de emissão, isto é, do campo elétrico mínimo a partir do qual o material passa a emitir elétrons.

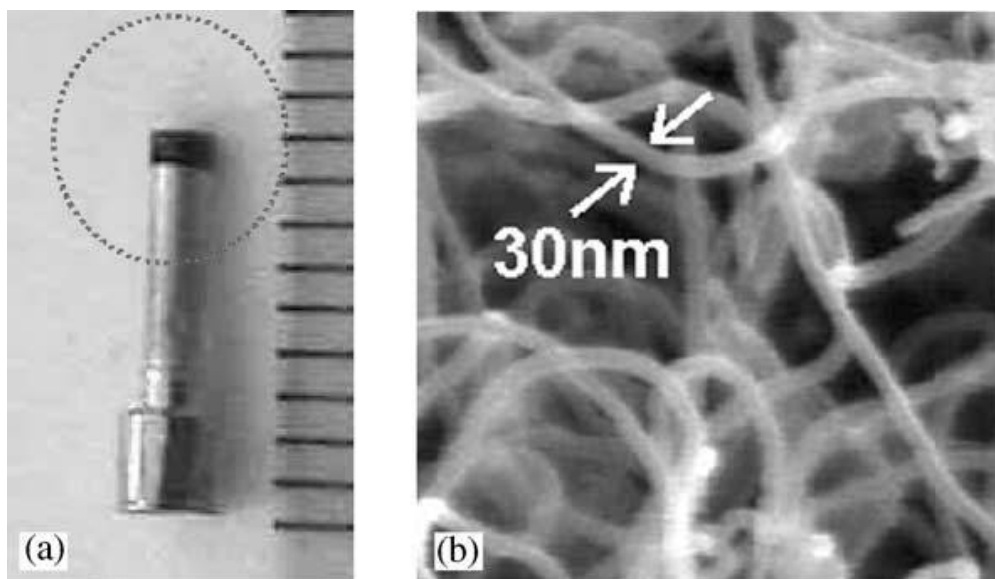


Figura 1.7: a) Foto de um emissor convencional – é o componente do canhão de elétrons responsável pela emissão de elétrons; b) imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução de nanotubos de carbono crescidos sobre o catodo. Imagem retirada da referência [28].

# Capítulo 1

---

Recentemente, estudos semelhantes vêm sendo realizados com o grafeno, pois ele apresenta características ideais para um bom emissor [29], como espessura atômica, altas condutividade elétrica e resistência mecânica. Alguns trabalhos encontrados na literatura tratam da emissão por efeito de campo em dispositivos baseados em grafeno fabricados de diversas formas. Trataremos melhor destes trabalhos na seção 2.3, no capítulo seguinte.

O fenômeno da emissão induzida por campo elétrico será mais bem tratado no capítulo 2. No capítulo 3 descreveremos o processo de obtenção de grafeno e de fabricação de dispositivos para medidas de emissão por campo.

No capítulo 4, descreveremos a instrumentação utilizada nas medidas, os resultados obtidos e a análise dos mesmos, bem como a conclusão do trabalho e as perspectivas futuras.

## Capítulo 2

---

# EMISSÃO DE ELÉTRONS POR CAMPO ELÉTRICO INTENSO

### 2.1 – Princípios da Emissão por Campo

Em sistemas no domínio da mecânica quântica, os entes físicos têm propriedades tanto de partículas como de ondas. O tunelamento é um efeito que acontece devido à dualidade partícula onda e pode acontecer quando um elétron com energia  $W$  incide sobre uma barreira de potencial  $\varphi$  tal que  $W < \varphi$ . Devido à natureza estatística da mecânica quântica, o tunelamento revela-se como uma probabilidade não nula de que essa partícula seja detectada do outro lado da barreira. Nesse processo, um elétron com energia  $W$  incide sobre uma barreira de potencial de energia  $\varphi$ ; sendo  $W < \varphi$ , o elétron pode ser refletido pela barreira ou tunelar através dela.

O tunelamento depende fortemente da altura e da largura da barreira de potencial. Assim, quanto menores forem esses parâmetros, maior será a probabilidade de que um elétron tunele através da barreira. Aplicando-se um campo elétrico, é possível diminuir essa largura e aumentar a probabilidade de tunelamento. É justamente nesse contexto que surge o estudo da emissão de elétrons por campos elétricos intensos.

Inicialmente, Fowler e Nordheim estudaram e desenvolveram a teoria de emissão por campo. Nesse estudo, eles analisaram a emissão de elétrons da superfície de metais com base numa interface metal-vácuo ideal (figura 2.1-a) sob efeito de um campo elétrico

## Capítulo 2

uniforme  $E$  (figura 2.1-b) [22]. Para essa interface, a altura  $\varphi$  da barreira de potencial é a função trabalho  $\varphi$  do metal, que é igual à diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível do vácuo.

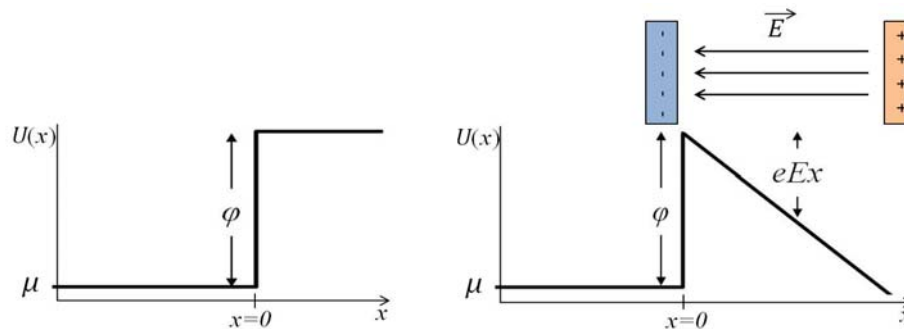


Figura 2.1: a) Interface metal-vácuo sem campo elétrico e b) barreira triangular devido ao campo elétrico uniforme  $E$  aplicado [22] – o esquema ilustra a geometria de placas paralelas indicando o sentido do campo elétrico. A direção  $x$  é perpendicular à interface e indica o sentido de propagação dos elétrons, o fator  $e$  é a carga elementar,  $\varphi$  é a função trabalho e  $\mu$  é o nível de Fermi.

Vale ressaltar que também pode ocorrer emissão termiônica, na qual os elétrons ganham energia térmica e sua energia total fica maior que a da barreira de potencial, sendo ejetados para o vácuo. Assim, a emissão termiônica vai prevalecer para altas temperaturas e campos elétricos baixos, enquanto a emissão por campo vai prevalecer para campos elétricos intensos e baixas temperaturas (figura 2.2) [22].

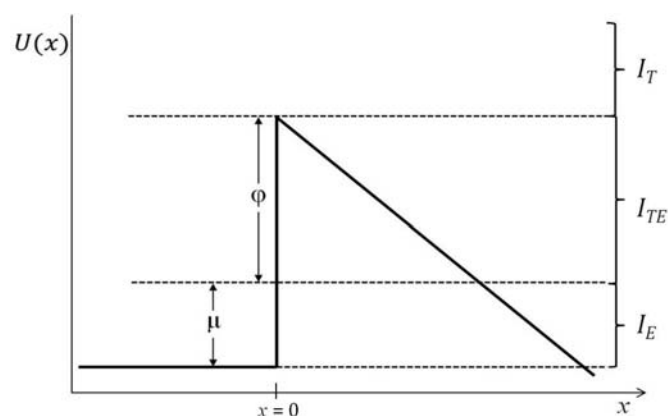


Figura 2.2: Interface metal-vácuo e os intervalos de energia nos quais prevalece cada tipo de emissão: abaixo do nível de Fermi  $\mu$ , a emissão por campo  $I_E$  é predominante; acima da função trabalho  $\varphi$ , predomina a emissão termiônica  $I_T$ ; entre elas, a emissão  $I_{TE}$  depende tanto da temperatura como do campo elétrico aplicado [22].

## Capítulo 2

O estudo da emissão dependente da temperatura está fora do escopo deste trabalho e, por isso, não entrarei em detalhes. Ao leitor mais interessado no tratamento geral da corrente de emissão, a referência [24] é uma boa indicação.

Posteriormente, Nordheim introduziu na teoria correções devido aos efeitos de carga imagem que geram ligeiras modificações no formato da barreira de potencial [23]. De acordo com essa correção, quando um elétron é ejetado para o vácuo, o campo elétrico na região externa ao metal se comporta como se existisse uma carga imagem dentro do metal, modificando a barreira de potencial, como mostrado na figura 2.3. Essa carga imagem tem as mesmas características do elétron, porém, com polaridade contrária.

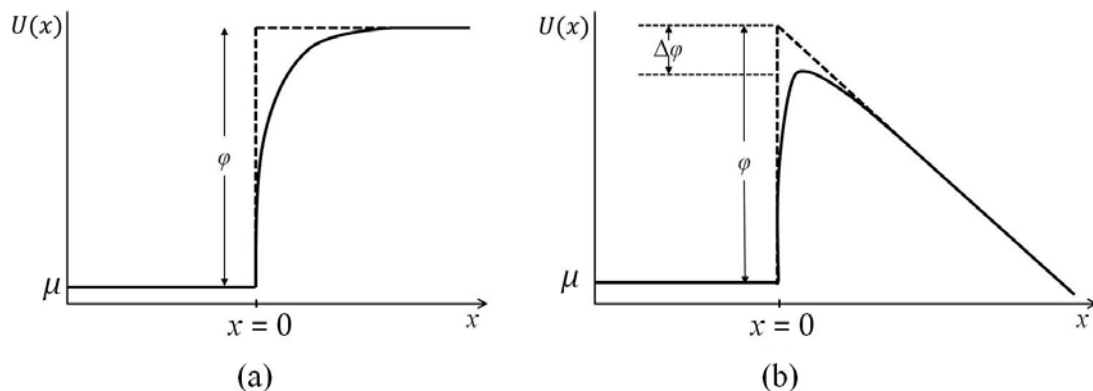


Figura 2.3: Interface metal-vácuo com efeito de carga imagem: a) sem campo elétrico e b) com campo elétrico aplicado [23]. As linhas tracejadas indicam essa mesma interface sem o efeito da carga imagem.

Tratando este problema quanticamente, temos que resolver a equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + (W_x - U)\Psi = 0 \quad (2.1)$$

sujeita às seguintes condições: a função de onda  $\Psi$ , que descreve o elétron, e sua derivada  $d\Psi/dx$  devem ser contínuas em  $x = 0$ . Na equação 2.1,  $\hbar$  é a constante de Planck,  $m$  é a massa do elétron,  $W_x$  é sua energia cinética total na direção  $x$ ,  $x$  é a direção perpendicular à

## Capítulo 2

---

superfície do metal e  $U = U(x)$  é a energia potencial. Por simplicidade, e como já é de costume na literatura, chamaremos  $U$  apenas de potencial.

Definindo a interface metal-vácuo em  $x = 0$ , podemos escrever o potencial  $U(x)$  da seguinte forma [23]:

$$U(x) = \varphi - eEx - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad \text{para } x > 0 \quad (2.2-a)$$

$$U(x) = 0 \quad \text{para } x \leq 0 \quad (2.2-b)$$

e, assim como a função de onda, o potencial também é contínuo em  $x = 0$ . Nessas expressões,  $e$  é a carga elementar,  $E$  é o campo elétrico aplicado e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo. É justamente na definição do potencial que entra a correção de carga imagem – note que o último termo à direita da equação 2.2-a é o potencial devido a uma carga positiva a uma distância  $2x$  de um elétron ejetado do metal para o vácuo.

Nosso objetivo em resolver a equação de Schrödinger (equação 2.1) é calcular o coeficiente de transmissão  $D(\varphi, E)$ , que é justamente a probabilidade de tunelamento do elétron incidindo sobre a barreira.

A equação 2.1 só tem solução exata para a barreira triangular mostrada na figura 2.1-b e tal solução foi calculada por Fowler e Nordheim [22]. No entanto, considerando os efeitos de carga imagem, essa equação só tem solução aproximada.

Com base nas aproximações calculadas por Jeffreys para equações diferenciais lineares de segunda ordem [30], Forbes escreveu a probabilidade de tunelamento da seguinte forma [31,32]:

$$D \approx \exp(-G) \quad (2.3)$$

tal que: 
$$G(\varphi, E) = g \int (U(x) - W_x)^{1/2} dx \quad (2.4-a)$$

e  $g$  é uma constante definida por:

$$g \equiv 2(2m)^{1/2}/\hbar \approx 10,24624 \text{ eV}^{-1/2} \text{ nm}^{-1}. \quad (2.4-b)$$

Para a barreira triangular (BT), pode-se resolver a equação 2.4-a [31]:

## Capítulo 2

---

$$G_{BT} = b \frac{\phi^{3/2}}{E} \quad (2.5-a)$$

e chega-se à segunda constante de Fowler-Nordheim:

$$b = \frac{8\pi(2m)^{\frac{1}{2}}}{3eh} = 6,831 \times 10^9 \frac{V}{eV^{3/2}m} \quad (2.5-b)$$

Com base no modelo de Sommerfeld para o elétron livre, Forbes [31] escreveu a densidade de estados  $dn$  no espaço dos vetores de onda no elemento infinitesimal da seguinte forma:

$$dn = \frac{2}{8\pi^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{2}{8\pi^3} 2\pi k_\rho dk_\rho dk_x \quad (2.6)$$

onde  $dk_x$  é o elemento infinitesimal do vetor de onda na direção  $x$ , perpendicular à barreira de potencial,  $k_\rho$  é a coordenada radial no plano paralelo à barreira de potencial e  $dk_\rho$  é seu elemento infinitesimal. E podemos escrever a função  $dN$  descrevendo a densidade de corrente eletrônica atravessando uma superfície no espaço dos momentos da seguinte forma [31]:

$$dN = \frac{4\pi e}{8\pi^3} f_D k_\rho dk_\rho c_x dk_x \quad (2.7-a)$$

onde  $f_D$  é a distribuição de Fermi-Dirac,  $e$  é a carga elementar e  $c_x$  é a componente na direção  $x$  da velocidade de grupo da função de onda que descreve o elétron. Escrevendo essa equação em diferenciais de energia, teremos [31]:

$$dN = z_s f_D dW_\rho dW_x \quad (2.7-b)$$

onde  $W_\rho$  é a componente da energia cinética dos elétrons na direção radial e  $z_s$  é uma constante dada por:

$$z_s = 4\pi em/h^3 \approx 1,6183 \times 10^{14} \text{ Am}^{-2} eV^{-2} \quad (2.8)$$

## Capítulo 2

---

Com as equações 2.3 e 2.7-b, podemos calcular a densidade de corrente elétrica de emissão  $J$  com a expressão:

$$J(\varphi, E) = \int D(\varphi, E). dN \quad (2.9)$$

Resolvendo para a barreira triangular, obtém-se a equação simplificada da densidade de corrente de emissão por campo, chamada de equação de Fowler-Nordheim (FN) normalizada:

$$J = a \frac{E^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-b \frac{\varphi^{3/2}}{E}\right) \quad (2.10-a)$$

e  $a$  é a primeira constante de Fowler-Nordheim dada por:

$$a = \frac{e^3}{8\pi h} = 1,541 \times 10^{-6} \frac{AeV}{V^2}. \quad (2.10-b)$$

Falamos das correções necessárias devido aos efeitos da carga imagem, no entanto, estas correções podem ser desconsideradas nos cálculos seguintes. Isso acontece porque, na prática, a energia térmica dos elétrons é muito menor do que sua energia cinética [22]. Sendo assim, os elétrons considerados no fenômeno de emissão são aqueles com energia em torno do nível de Fermi  $\mu$ .

### 2.1.1 – Fator de Aumento de Campo $\beta$

Um ponto importante ao se estudar emissão por efeito de campo trata da morfologia da superfície emissora. Durante a dedução matemática, consideramos uma geometria de placas paralelas com um campo elétrico uniforme. No entanto, as superfícies emissoras geralmente não são planas e podem ter saliências de dimensões micrométricas ou nanométricas (figura 2.4) que modificam localmente o campo elétrico, aumentando-o [25]. Na emissão por campo a partir da superfície do grafeno, essas saliências podem estar presentes devido à rugosidade do substrato, ou à existência de defeitos ou partículas sobre a

## Capítulo 2

---

superfície. O aumento do campo local é mais evidente em dispositivos em que a emissão se dá a partir de uma região da borda do grafeno.

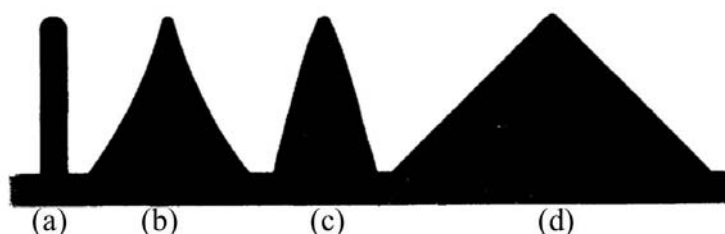


Figura 2.4: Exemplos de formas de superfícies emissoras: a) cilindro de ponta arredondada, como em nanotubos; b) pirâmide afinada; c) semi-esferóide; d) piramidal. Figura adaptada da referência [25].

Estudando as linhas de campo próximas a essas protuberâncias (figura 2.5), nota-se que a distância entre as linhas diminui, indicando um aumento do campo elétrico nessa região.

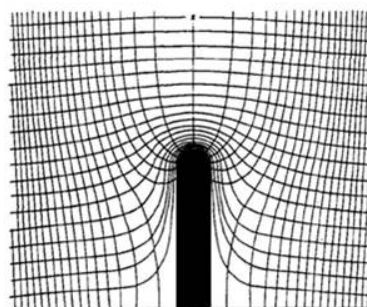


Figura 2.5: Linhas de campo em torno da estrutura mostrada na figura 2.4-a. Nota-se o aumento do campo elétrico bem próximo à ponta da estrutura. Figura adaptada da referência [25].

Formalizando esse efeito, diferenciamos o campo elétrico macroscópico do campo elétrico local. O campo elétrico macroscópico é o campo uniforme criado pela diferença de potencial que aplicamos entre a superfície emissora, o catodo, e um eletrodo coletor de elétrons, o anodo. O campo elétrico local é o campo não uniforme próximo à ponta das estruturas ou saliências da superfície emissora, como mostrado na figura 2.5, e é o campo que influencia na barreira de potencial através da qual os elétrons tunelam [26,27].

A dedução formal para um campo não uniforme é complicada e o que se faz na prática é levar em conta esse aumento de campo substituindo o campo não uniforme  $E$  por um campo uniforme  $\beta E$  [26,27]. O fator  $\beta$  é o chamado fator de aumento de campo. Introduzindo esse fator na equação 2.10-a, teremos [33]:

## Capítulo 2

---

$$J = a \frac{\beta^2 E^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-b \frac{\varphi^{3/2}}{\beta E}\right) \quad (2.11)$$

chamada de equação de FN modificada.

### 2.2 – Medindo Emissão por Campo

A equação 2.11 determina a densidade de corrente elétrica  $J$  em função do campo elétrico macroscópico  $E$ . Na prática, aplicamos uma diferença de potencial  $V$  entre o emissor e o coletor e medimos a corrente elétrica  $I$ , como ilustrado na figura 2.6. O coletor é formado por um eletrodo metálico, bom condutor elétrico.

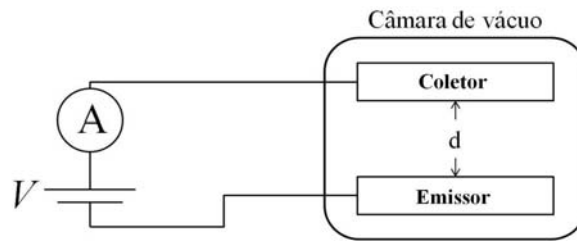


Figura 2.6: Circuito simplificado para medidas de emissão. Emissor e coletor são colocados dentro de uma câmara de vácuo. Uma fonte de tensão aplica a diferença de potencial  $V$  entre o anodo e o catodo e o amperímetro (A) mede a corrente elétrica de emissão  $I$ .

Para uma superfície emissora de área  $S$ , separada do coletor de uma distância  $d$ , temos:

$$J = \frac{I}{S} \quad (2.12) \quad \text{e} \quad E = \frac{V}{d} \quad (2.13)$$

e na equação 2.13, considera-se uma aproximação de placas paralelas. Com isso, a equação de FN toma a forma utilizada no tratamento de dados experimentais:

$$I = a \frac{S\beta^2 V^2}{\varphi d^2} \cdot \exp\left(-b \frac{d\varphi^{3/2}}{\beta V}\right) \quad (2.14)$$

## Capítulo 2

Os resultados das medidas de corrente elétrica de emissão  $I$  em função da tensão  $V$  devem se comportar como as curvas da figura 2.7-a. Desse gráfico, extrai-se o limiar de emissão  $E_{LM}$ , definido como o campo elétrico necessário para se detectar uma determinada corrente de emissão. Nesse ponto, a literatura é confusa e cada autor define esse parâmetro em relação a uma corrente (ou densidade de corrente) de emissão diferente. No entanto, basta saber que o limiar de emissão está relacionado ao campo elétrico a partir do qual o fenômeno de emissão passa a acontecer. Na figura 2.7-a, estão mostradas duas curvas  $I(V)$  correspondentes à emissão com diferentes fatores  $\beta$ . A curva em azul, em que o fator  $\beta$  é maior, é de um emissor mais eficiente, pois apresenta um limiar de emissão menor.

Plotando os dados da figura 2.7-a em um gráfico de  $\ln(I/E^2) \times (1/E)$ , obtém-se uma reta no trecho de corrente alta (figura 2.7-b), que podemos ajustar com uma regressão linear da forma:

$$\ln\left(\frac{I}{E^2}\right) = A + B\left(\frac{1}{E}\right) \quad (2.15-a)$$

onde  $A$  e  $B$  serão dados por:

$$A = \ln(aS\beta^2/\varphi) \quad (2.15-b)$$

$$B = -b\varphi^{3/2}/\beta \quad (2.15-c)$$

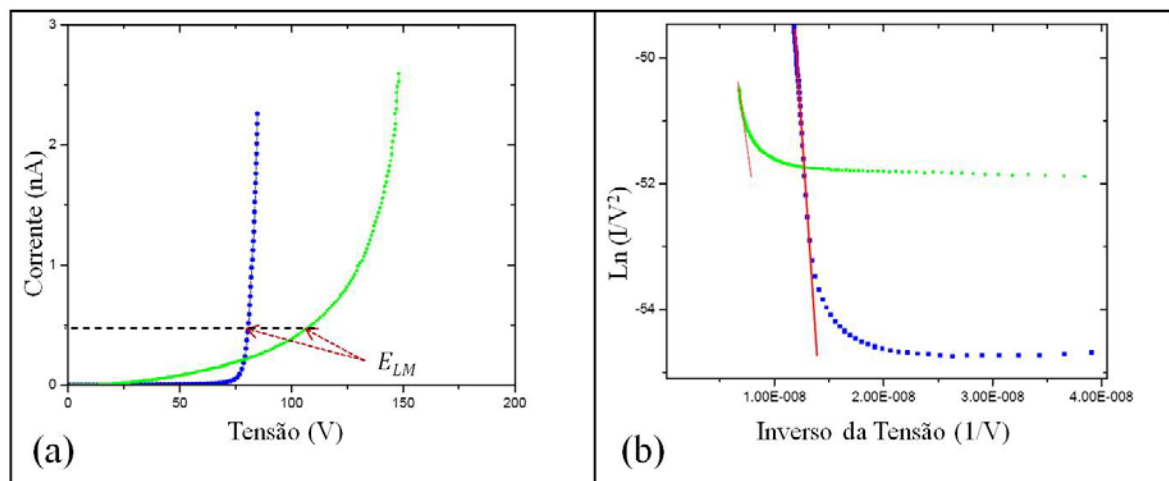


Figura 2.7: Os resultados esperados em medidas de corrente elétrica de emissão em função da tensão são semelhantes às curvas mostradas em (a). Essas curvas, plotadas em um gráfico  $\ln(I/E^2) \times (1/E)$  devem ter um comportamento linear no trecho de corrente alta, como mostrado em (b).

## Capítulo 2

---

A regressão linear nos dá informações sobre o ponto em que a reta toca o eixo das ordenadas, parâmetro  $A$ , e a inclinação da reta, parâmetro  $B$ . Desses parâmetros e usando valores tabelados da função trabalho  $\varphi$  calculados por outros métodos [34,35], extrai-se o fator  $\beta$ . Nos casos em que a área da superfície emissora é bem determinada, o valor de  $\varphi$  também pode ser calculado a partir desses resultados experimentais.

### 2.3 – Emissão por campo de dispositivos baseados em grafeno

Nesta seção, apresentarei um pouco do que é feito por outros grupos de pesquisa em termos de medidas de emissão por campo em dispositivos baseados em grafeno.

Para ser mais didático, primeiramente tratarei dos trabalhos focados na otimização de dispositivos emissores. E, posteriormente, daqueles focados em estudar melhor as propriedades do grafeno por meio do fenômeno de emissão.

#### 2.3.1 – Pesquisa aplicada

Atualmente, a literatura encontra-se escassa de trabalhos nesta área. Grande parte deles baseia-se na expectativa de um aumento do campo elétrico devido à alta condutividade elétrica do grafeno e à geometria das bordas com grande proporção entre largura e altura. Assim, espera-se que um emissor com grafeno tenha fator  $\beta$  alto e limiar de emissão baixo [36].

Para tirar vantagem dessas características, o ideal seria que a emissão seja captada das bordas do grafeno. No entanto, praticamente todos os métodos de fabricação descritos na literatura dão origem a grafeno sobre uma superfície.

Com isso em mente, Goki Eda *et al.*[37] prepararam filmes finos de um compósito de folhas de grafeno dispersas em poliestireno (figura 2.8-a). Essas folhas foram obtidas a partir da redução química de óxido de grafeno (GO) e, posteriormente, misturadas ao poliestireno. Em seguida, o compósito foi depositado sobre um substrato de silício altamente dopado, formando o emissor. As medidas de emissão foram feitas num esquema de placas paralelas e levaram a um fator  $\beta$  da ordem de 1200 e limiar de emissão de  $4\text{V}/\mu\text{m}$ , emitindo uma densidade de corrente  $J$  de  $10\text{nA}/\text{cm}^2$  [37].

## Capítulo 2

---

Por sua vez, o grupo de Malesevich sintetizou grafeno de poucas camadas por meio de deposição química em fase de vapor assistida por plasma (PECVD), excitado por micro-ondas, utilizando uma mistura de metano e hidrogênio. Com essa técnica, foi possível produzir estruturas verticais de grafeno de poucas camadas (figura 2.8-b) sem a necessidade de catalisadores e sobre diferentes substratos. O substrato escolhido deve ter ponto de fusão acima de 700°C, temperatura à qual ele é aquecido pelo plasma. As estruturas foram crescidas sobre substrato de silício ou de titânio e utilizadas como emissor. Para as amostras fabricadas sobre titânio, foram obtidos  $\beta \approx 7500$  e limiar de emissão de 1V/ $\mu\text{m}$  para  $J=10\text{mA}/\text{cm}^2$  [38].

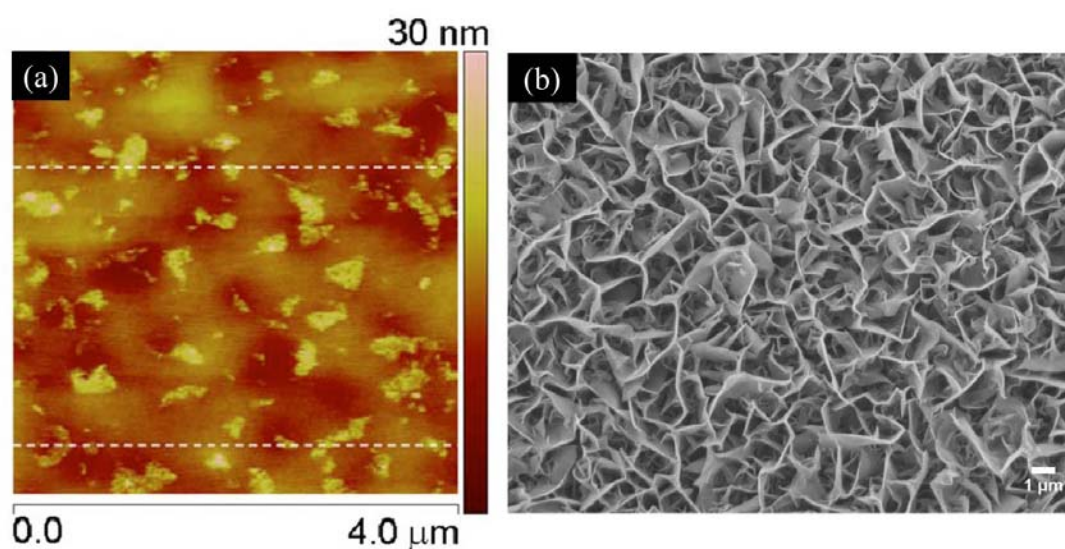


Figura 2.8: a) Imagem de microscopia de força atômica (AFM) de um filme de folhas de grafeno dispersas em poliestireno e depositado sobre silício. As regiões mais claras representam saliências das folhas de grafeno na superfície do filme [37]. b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de grafeno de poucas camadas crescido por PECVD [38].

Num trabalho semelhante ao descrito por Eda, Min Qian *et al.* fizeram redução química de GO em solução e, após filtragem, obtiveram um pó de grafeno [39]. Esse pó foi, então, depositado sobre um substrato via serigrafia [40]. Eles, então, utilizaram fita adesiva para criar protuberâncias na superfície do filme [41]. Com esse método, garantiram um fator de aumento de campo  $\beta \approx 4500$  e limiar de emissão em torno de 1,5V/ $\mu\text{m}$  para  $J=1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  [39].

## Capítulo 2

---

Sem entrar em detalhes, mencionamos, também, o trabalho de Zheng *et al.* com compósitos de folhas de grafeno crescidas sobre nanofios de ZnO [42] e de Dong *et al.* com um método simples, eficiente e a baixo custo de produção de nanofolhas de grafeno de poucas camadas por ultrasonicação de grafite expansível [43]. Esses trabalhos apresentam valores para  $\beta$  e para o limiar de emissão da mesma ordem ou melhores que os citados nos trabalhos anteriores, isto é, com valores maiores para  $\beta$  e menores para o limiar de emissão.

### 2.3.2 – Pesquisa em flocos individuais

Os trabalhos reportados na seção anterior tratam da emissão por campo a partir de filmes ou compósitos de folhas de grafeno. No entanto, para entender o mecanismo físico do processo, é essencial estudar esse efeito a partir de flocos de grafeno individuais.

Nesse estudo, busca-se entender os mecanismos de emissão de um sistema bidimensional com a estrutura particular do grafeno e compará-los com a previsão dada pela teoria de FN, baseada em sistemas tridimensionais metálicos. Isso é feito analisando os dados no gráfico de  $\ln(I/E^\alpha) \times (1/E^\gamma)$ , calculando os valores de  $\alpha$  e  $\gamma$  e comparando com a previsão teórica  $(\alpha, \gamma) = (2,1)$  explícita na equação 2.15-a.

Buscando maiores detalhes do regime de emissão bidimensional, Zhiming Xiao *et al.* estudaram a emissão em flocos individuais de grafeno de uma camada [44]. As amostras foram preparadas por clivagem micromecânica [1,5], depositadas em substrato de Si/SiO<sub>2</sub> e contatos elétricos foram fabricados com técnicas de litografia por feixe eletrônico (figura 2.9-a). E já em ambiente de vácuo, uma ponta de prova foi utilizada para riscar o floco e deixar uma borda levantada, como mostrado na figura 2.9-d. Nesse trabalho, não foi detectada emissão a partir da superfície do grafeno – pontos A e E na figura 2.9-c – mas, apenas das bordas suspensas – pontos B, C e D. Após o condicionamento elétrico (ciclos de rampas em que a tensão é aumentada até certo valor e, em seguida, diminuída até zero), a emissão ficou estável com limiar de emissão a 200V/ $\mu\text{m}$  para  $I=10\text{pA}$  de corrente elétrica.

## Capítulo 2

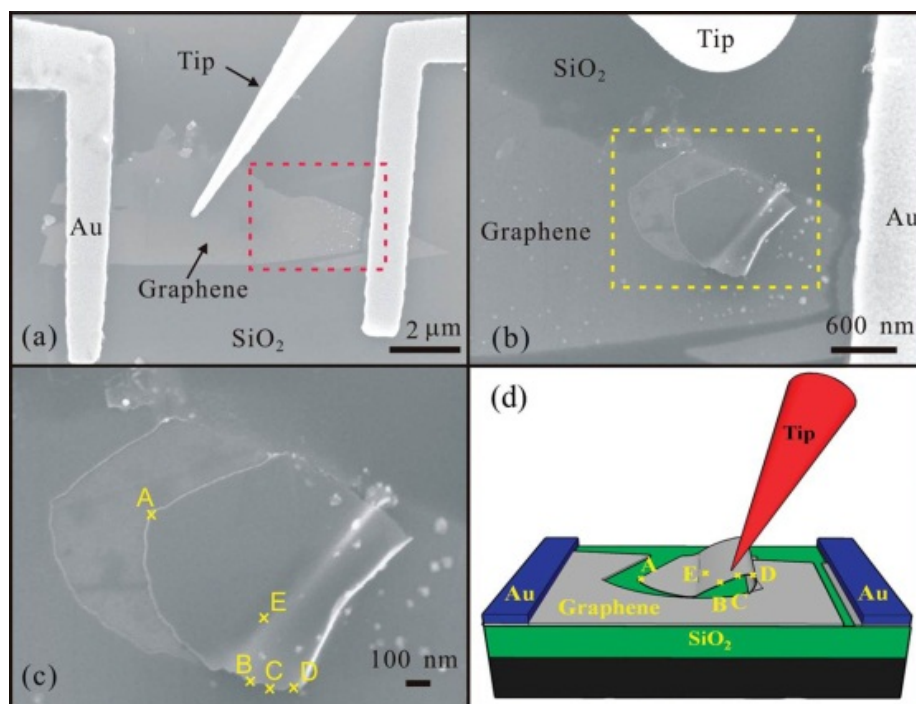


Figura 2.9: Imagem de MEV: a) da estrutura do grafeno e da ponta (*tip*) usada como anodo; b) destaque da região onde o grafeno foi riscado pela ponta; c) pontos A-E onde foram feitas as medidas de emissão. d) Esquema utilizado para as medidas. Figura retirada da referência [44].

Com base na solução analítica para a densidade linear de corrente de emissão de campo de nanoemissores deduzida por Qin *et al.* [33], Xiao *et al.* [44] apresentaram modificações à teoria de FN. Propuseram que o processo de emissão ocorre em regimes de campos elétricos altos ou baixos com  $(\alpha, \gamma)$  iguais a  $(3/2, 1)$  ou  $(3, 2)$ , respectivamente.

Ainda tratando de flocos individuais, Santandrea *et al.* mediram emissão da parte plana de flocos de grafeno [45]. Utilizando a clivagem micromecânica de HOPG, eles obtiveram monocamadas de grafeno sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub>. Para medir a emissão, a amostra foi colocada na câmara de um microscópio eletrônico de varredura, dotada de dois nanomanipuladores: um em contato com o grafeno, utilizado como catodo, e o outro, sobre o grafeno, a uma distância variável, utilizado como anodo. Nas medidas, eles conseguiram uma corrente  $I=10\text{pA}$  para um campo de  $600\text{V}/\mu\text{m}$ .

É importante ressaltar que, no trabalho de Santandrea *et al.*, as medidas foram obtidas a partir de uma superfície plana, região esta que não se beneficia do aumento de campo devido à geometria das bordas [45], por isso, o limiar de emissão é tão alto. Os resultados concordam bem com a teoria de FN, isto é, com  $(\alpha, \gamma) = (2, 1)$ .

## Capítulo 2

---

### 2.3.3 – Algumas Considerações

Tendo em vista os trabalhos descritos na literatura, os resultados experimentais podem ser ajustados à equação de FN modificada (equação 2.13) e é largamente utilizada para descrever o fenômeno de emissão por campo em compósitos ou filmes finos de grafeno.

No entanto, pouco se sabe sobre a emissão por campo de flocos individuais e a literatura sobre o assunto ainda é escassa. Para esses casos, as discussões sobre a real dependência da corrente de emissão com o campo e da validade da teoria de FN carecem de mais estudos.

O presente trabalho é uma contribuição para o estudo da emissão por campo a partir de flocos individuais de grafeno. Para isso, nós fabricamos dispositivos para medir emissão tanto a partir da superfície do grafeno como das bordas. Discutiremos a aplicação da teoria de FN aos resultados obtidos e os compararemos com outros trabalhos [44,45].

## Capítulo 3

---

# FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS DE EMISSÃO POR CAMPO COM GRAFENO

### 3.1 – Obtenção de grafeno

O grafeno foi obtido pelo método de clivagem micromecânica [1,5] a partir de grafite natural. Um resumo desse processo é feito a seguir.

A obtenção de flocos de grafeno de boa qualidade e dimensões que permitam a fabricação de dispositivos depende de parâmetros como a qualidade do grafite, o tipo de fita adesiva usada na esfoliação, o substrato e a limpeza do substrato antes da esfoliação.

Em nossas primeiras tentativas, testamos várias fitas adesivas encontradas no mercado, desde o popular *Durex*, passando pela 3M *Scotch Tape*® até as fitas utilizadas como selantes em cartuchos de impressão a jato de tinta. Testamos, também, diferentes amostras de grafite. Atualmente, utilizamos grafite gentilmente cedido pela Nacional de Grafite Ltda. e a esfoliação é feita com uma fita fabricada pela *Semiconductor Equipment Corp.*

Quanto aos substratos, utilizamos os de silício (Si) altamente dopados, tipo p, cobertos por uma camada de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) de 300 nm de espessura, crescida termicamente. É justamente essa espessura bem determinada de óxido que permite a visualização do grafeno em um microscópio óptico [10].

A produção de grafeno começa pela limpeza do substrato em acetona e em álcool isopropílico, por cinco minutos, cada, agitados no ultrassom. Em seguida, o substrato é seco

## Capítulo 3

---

com jato de nitrogênio gasoso ( $N_2$ ) e, depois, é colocado em um plasma de oxigênio ( $O_2$ ) de baixa pressão por cerca de dez minutos. Vale ressaltar que a limpeza orgânica é fundamental para a otimização do processo de obtenção de grafeno. Em seguida, colamos um pequeno floco de grafite na fita adesiva (figura 3.1-a) e, após repetidas esfoliações (figura 3.1-b), a fita é pressionada sobre o substrato imediatamente após este ter sido retirado da câmara de plasma. Após cerca de cinco minutos, a fita é removida, lentamente (figura 3.1-c), e os flocos de grafeno são encontrados observando o substrato em um microscópio óptico com iluminação axial (figura 3.1-d).

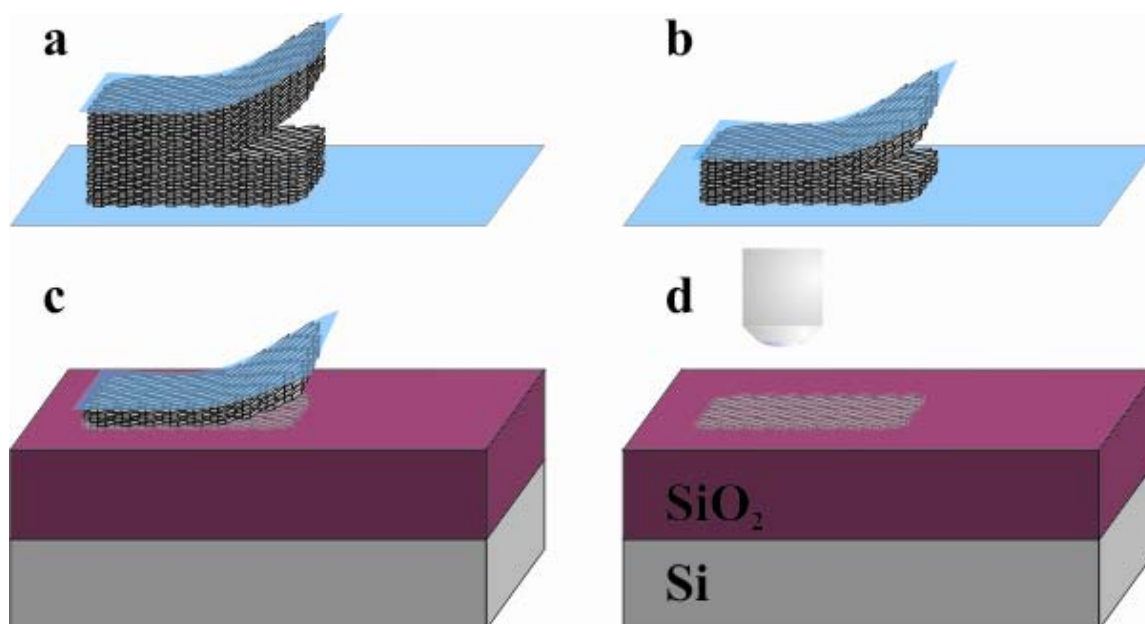


Figura 3.1: Processo de esfoliação do grafite por clivagem micromecânica [1,5]. a) Um floco de grafite é esfoliado com fitas adesivas; b) após repetidas clivagens, o grafite vai gradualmente afinando; c) a última clivagem é feita sobre o substrato recém retirado da câmara de plasma, deixando flocos de grafeno espalhados aleatoriamente sobre ele; d) retirada a fita adesiva, procuramos por flocos de grafeno observando o substrato em um microscópio óptico. Imagem retirada de [46].

Uma vez localizados, anotamos as coordenadas dos flocos em relação às bordas do substrato. Para determinar o número de camadas de grafeno, fazemos uma análise prévia de contraste óptico [10] (figura 3.2). Se necessário, o número de camadas é confirmado por meio da análise do pico correspondente à banda  $G'$  do espectro Raman do grafeno, como descrito em [47] (inserção à direita, na figura 3.2).

## Capítulo 3

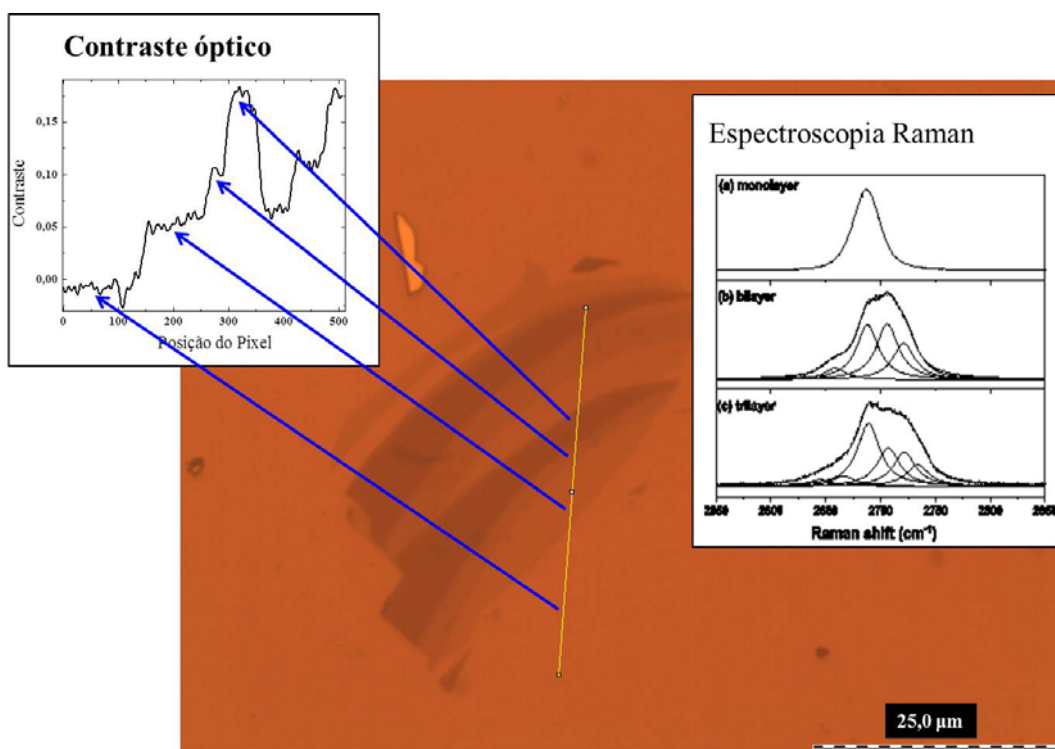


Figura 3.2: Imagem de microscopia óptica de um floco de grafeno de várias camadas, observado com um filtro laranja, que permite um melhor contraste. A inserção à esquerda mostra o perfil do contraste ao longo da linha amarela, normalizado em relação ao substrato. Nesse gráfico, cada platô corresponde a determinada quantidade de camadas de grafeno. A inserção à direita mostra o pico  $G'$  do espectro Raman para grafeno de (a) uma camada, (b) duas camadas e (c) três camadas.

### 3.2 – Fabricação de Dispositivos

Uma vez que os flocos foram localizados e devidamente identificados, os dispositivos são fabricados por meio de litografia óptica, que consiste de quatro etapas principais: deposição da resina fotossensível, escrita do padrão, revelação, metalização e *lift-off*. Essas etapas estão mostradas, esquematicamente, na figura 3.3 e são descritas a seguir.

## Capítulo 3

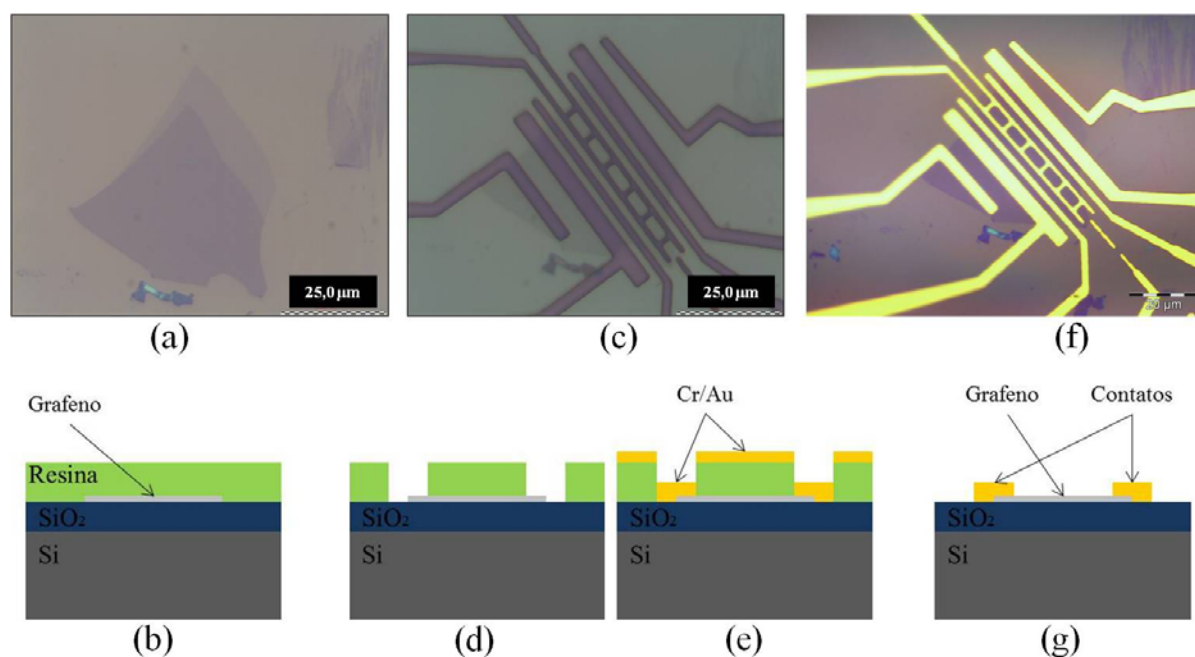


Figura 3.3: Esquema das etapas da litografia. a) Amostra de grafeno sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub>; b) a resina é depositada sobre o substrato cobrindo, também, o grafeno; c, d) após a sensibilização da resina e posterior revelação, as partes da amostra que deverão receber o metal ficam expostas; e) em seguida, é feita a metalização, que é a evaporação térmica dos metais que formarão os contatos elétricos; f, g) por fim, os excessos de resina e metais são removidos no *lift-off*.

Para a litografia óptica, a resina fotossensível é depositada sobre a amostra e espalhada em *spinner*, girando a 8000 rpm, por quarenta segundos (figura 3.3-b). Em seguida, a amostra é aquecida sobre uma chapa quente a 100°C, por noventa segundos. O *spinner* é um equipamento comumente utilizado em processos de deposição de filmes que permite a deposição homogênea desses filmes com espessura controlada de acordo com a velocidade de rotação.

A litografia óptica é feita em uma *Microtech Laser Writer LW405*. A *LW405* tem duas fontes de luz: uma iluminação no comprimento de onda de 653nm, que não sensibiliza a resina, e um laser com comprimento de onda de 405nm, que é o responsável pela litografia propriamente dita. Da imagem fornecida sob iluminação de 653nm, anotamos as coordenadas do grafeno e desenhamos o padrão de litografia utilizando o programa *CleWin*. Esse padrão é, então, transferido para o fotorresiste pelo laser de 405nm. Na etapa seguinte, a amostra é imersa no revelador MF-321, que remove a resina das regiões que foram sensibilizadas pelo laser, deixando na amostra o padrão desejado (figura 3.3-c, d).

## Capítulo 3

---

Feita a litografia, passamos à deposição dos metais que formarão os contatos elétricos. Depositamos, via evaporação térmica, uma camada de cromo (Cr) de 5nm, cuja função é garantir a adesão do metal ao substrato, seguida por uma camada de ouro (Au) de aproximadamente 50nm (figura 3.3-e). Finalizando, fazemos o *lift-off*; nessa etapa, é feita a remoção da parte não sensibilizada da resina e dos metais depositados sobre ela. Para isso, colocamos as amostras em acetona e, depois, em álcool isopropílico, ambos aquecidos a 40°C, cada, por uma hora. A amostra é, então, seca com jato de nitrogênio gasoso. A figura 3.3-g é um esquema do dispositivo após o *lift-off* e a figura 3.3-f mostra um dispositivo pronto.

### 3.3 – Dispositivos para Medidas de Emissão por Campo Elétrico

Até agora, descrevemos a fabricação de dispositivos de grafeno de forma geral e como eles são feitos a fim de realizar medidas de transporte elétrico. No entanto, para as medidas de emissão, a arquitetura do dispositivo deve ser diferente, exigindo maior precisão nas etapas de alinhamento da litografia.

A fabricação desses dispositivos tomou um tempo considerável desse trabalho e tivemos que tentar vários métodos diferentes. Esses métodos são detalhados a seguir e os resultados das medições são descritos no capítulo 4.

#### 3.3.1 – Dispositivos com contato superior

Nesse método de medida, visávamos coletar os elétrons emitidos por cima do grafeno, ou seja, emissão do plano do grafeno para um contato metálico, como esquematizado na figura 3.4-a. Na etapa inicial de preparação, os dispositivos foram feitos como descrito nas sessões 3.1 e 3.2 e mostrado na figura 3.4-b. Em seguida, depositamos uma camada da resina PMMA 495K-C4 a 2000 rpm por quarenta segundos e curado a 180°C por dois minutos sobre uma chapa quente. A espessura dessa camada de resina define a distância entre emissor e coletor. Medimos essa espessura por elipsometria e obtivemos o valor de ~330nm. Por meio de litografia de feixe eletrônico, abrimos uma janela sobre o grafeno (figura 3.4-c). Sobre o dispositivo, na região dessa janela, posicionamos uma pequena placa de cobre,

## Capítulo 3

revestida de fina camada de ouro, para proteger o eletrodo de cobre, uma vez que o ouro é pouco sujeito à oxidação. Essa placa metálica atua como anodo e a resina, como isolante elétrico e espaçador entre a placa e o grafeno.

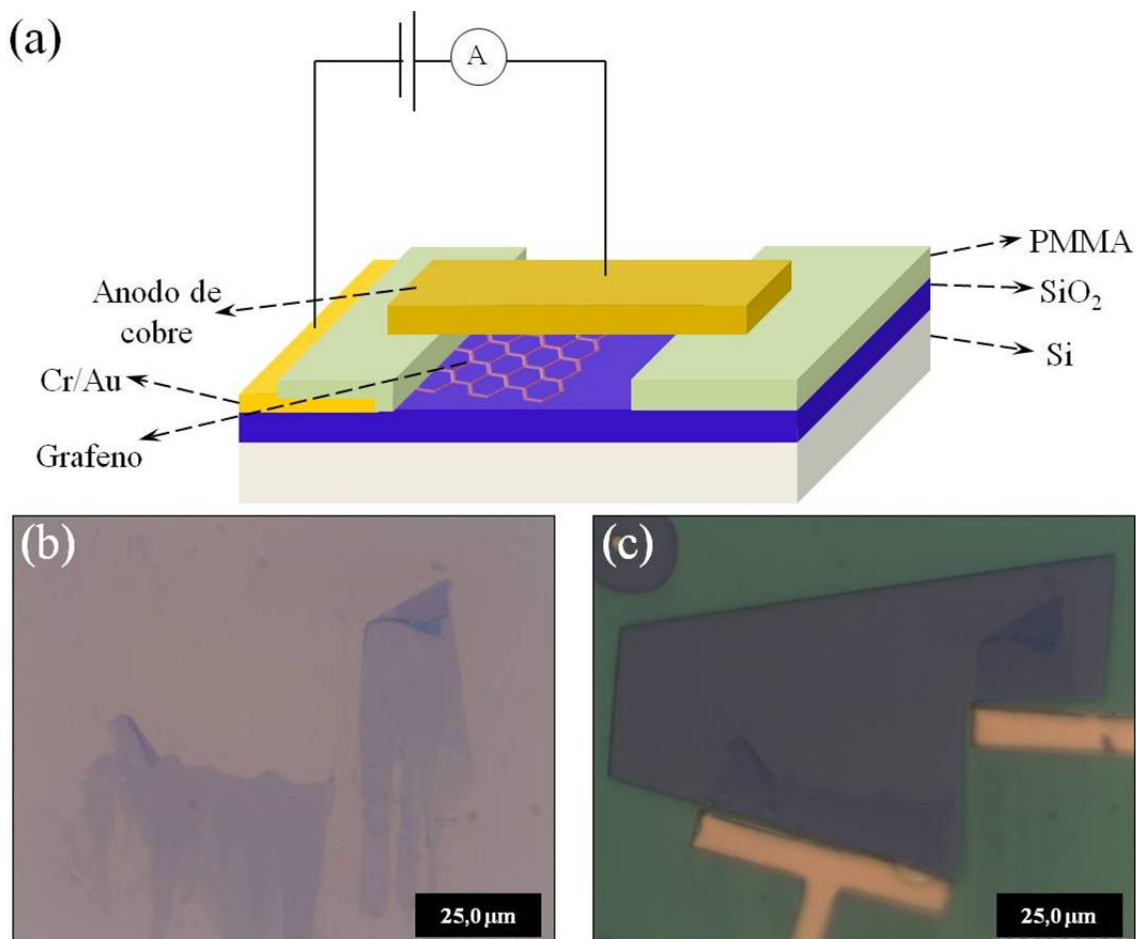


Figura 3.4: a) Esquema simplificado da montagem experimental utilizada para medidas de emissão a partir do plano do grafeno. b) Imagem de microscopia óptica de flocos de grafeno com parte das bordas dobradas. c) Contatos elétricos de Cr/Au feitos sobre o grafeno, por meio de litografia óptica, e abertura feita no PMMA, por meio de litografia de feixe eletrônico.

Tentamos utilizar outros materiais como espaçador, como, por exemplo, lâminas de mica, um mineral facilmente esfoliado e com alta rigidez dielétrica. No entanto, fomos limitados pela dificuldade de alinhar e fixar a lâmina de mica, um material macroscópico, sobre os flocos de grafeno de  $\sim 25 \times 20 \mu\text{m}$ . Além disso, as lâminas de mica, ainda que esfoliadas, eram muito espessas para as medidas de emissão. Por isso, optamos pelo PMMA, que pode ser depositado com espessura pequena e retirado apenas da região desejada por meio de litografia eletrônica.

## Capítulo 3

### 3.3.2 – Dispositivos com contatos laterais fabricados por litografia óptica

O objetivo desse método é fabricar amostras para medição da emissão a partir das bordas do grafeno (figura 3.5-a). Isso exige maior precisão e cuidado na etapa de alinhamento durante a litografia. Ao projetar o padrão de litografia, desenhamos alguns contatos elétricos que ficariam sobre o grafeno e outros paralelos a algumas das bordas do floco, separados destas por distâncias menores que  $\sim 1\mu\text{m}$ . Feito isso, procedemos com a escrita, revelação, evaporação de metal e *lift-off* como já descrito na seção 3.3. Um exemplo de dispositivo fabricado dessa forma está mostrado na figura 3.5-c.

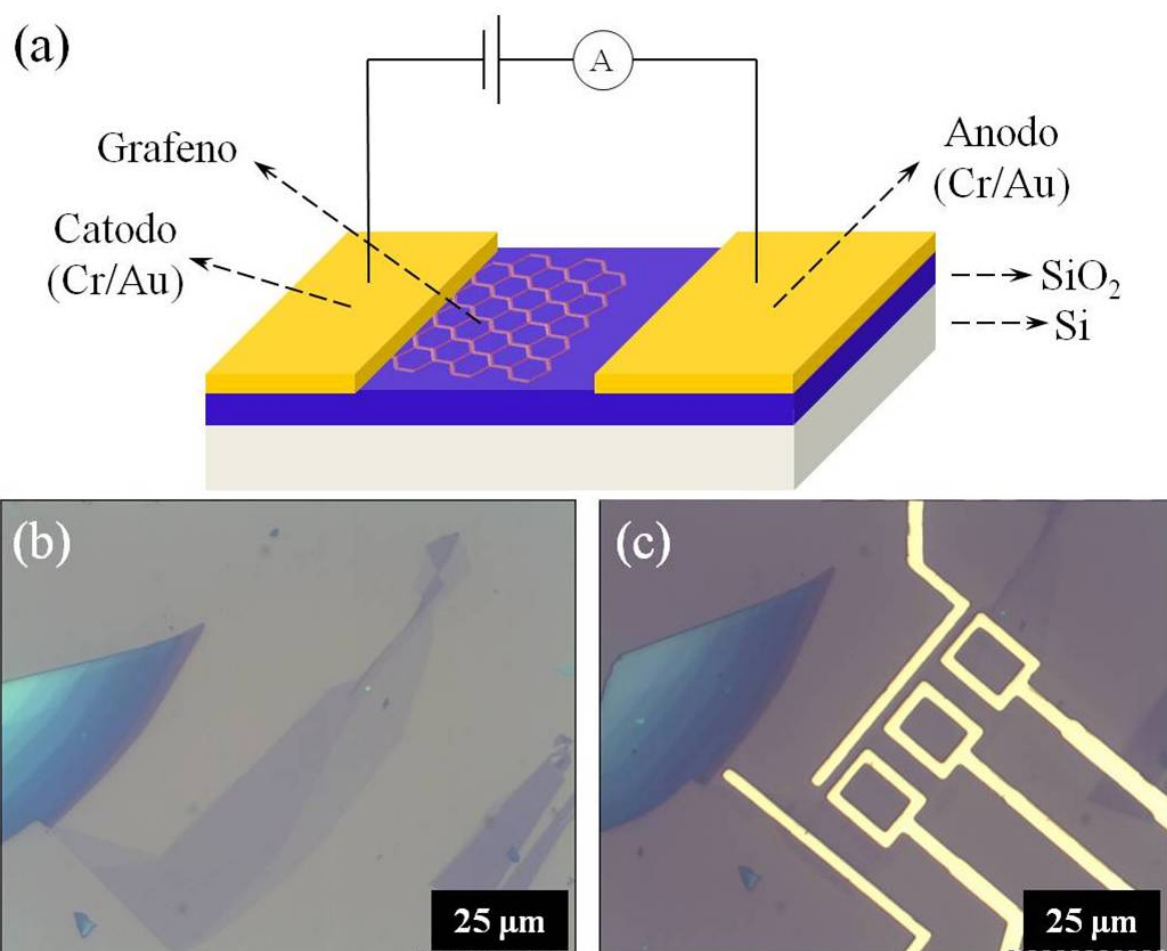


Figura 3.5: a) Esquema simplificado da montagem experimental utilizada para medidas de emissão a partir da borda do grafeno. b) Imagem de microscopia óptica de um floco de grafeno depositado sobre  $\text{Si/SiO}_2$  e c) de um dispositivo feito com litografia óptica e fabricado para medir emissão a partir da borda do grafeno.

## Capítulo 3

Após o processamento, a amostra foi exposta a vapor de ácido fluorídrico (HF) [48] visando a corroer o dióxido de silício e suspender as bordas dos contatos metálicos e do grafeno, para que o dispositivo ficasse semelhante ao do esquema ilustrado na figura 3.6-a. Para isso, aquecemos a amostra sobre uma chapa quente a 100°C, por dez minutos, para, logo em seguida colocá-la suspensa a cerca de um centímetro da superfície de HF durante cinco segundos. Em seguida, retiramos a amostra e, novamente, a aquecemos a 100°C, por dez minutos. O pré e o pós-aquecimento foram feitos para manter a amostra quente e evitar a condensação de vapor de água, que poderia levar à ruptura ou colapso da borda suspensa de grafeno ao evaporar. Como pode ser visto na figura 3.6, há uma diferença de contraste entre as imagens do dispositivo antes da exposição ao vapor de HF (figura 3.5-c) e depois da exposição a vapor de HF (figura 3.6-b), indicando que houve corrosão do  $\text{SiO}_2$ .

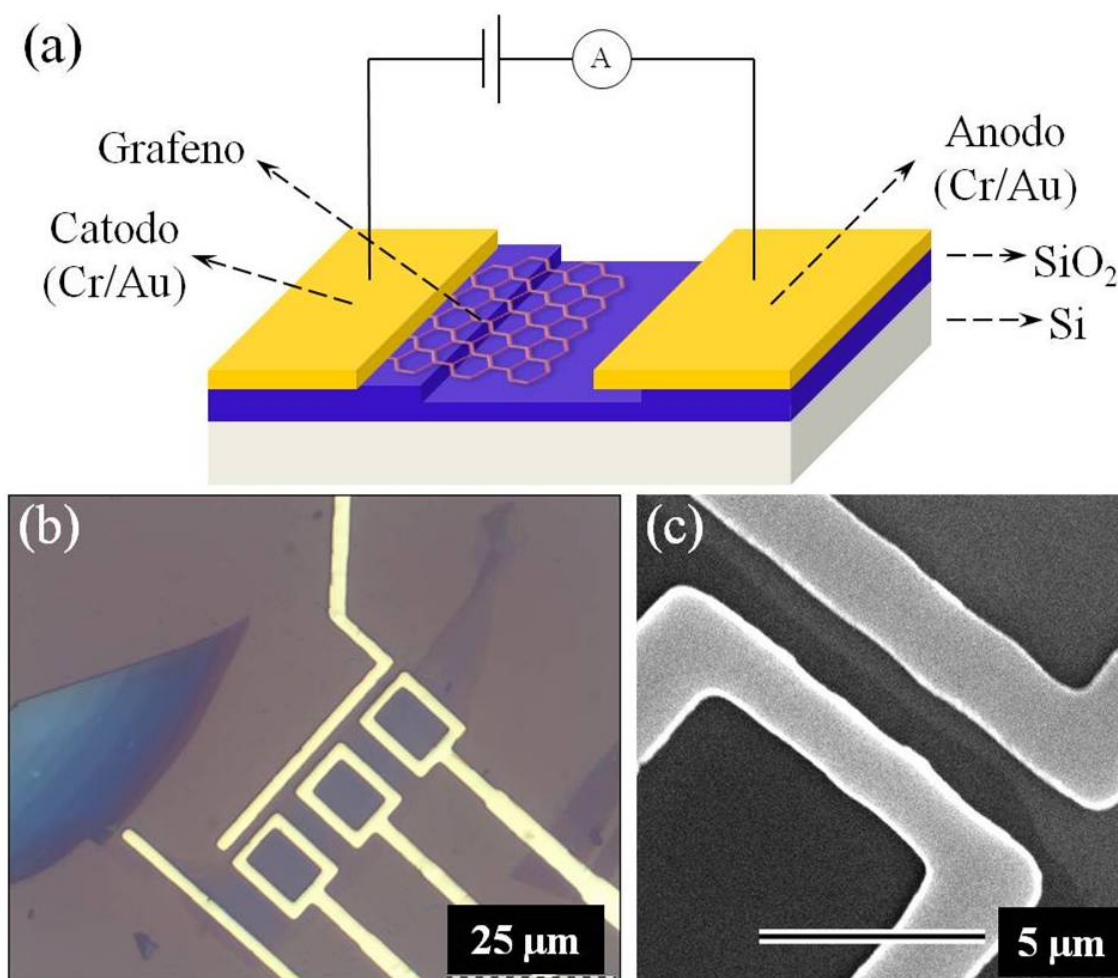


Figura 3.6: a) Esquema simplificado do dispositivo após exposição a vapor de HF. b) Imagem de microscopia óptica de um dispositivo após exposição a vapor de HF. c) Imagem de microscópio eletrônico de varredura destacando a distância de  $\sim 0,5\mu\text{m}$  entre o grafeno e o contato coletor.

## Capítulo 3

### 3.3.3 – Dispositivos com contato lateral em flocos de grafeno cortados por feixe de íons

Com esse método, também pretendíamos obter amostras para estudar a emissão a partir das bordas do grafeno. Para isso, após ter colocado os contatos elétricos sobre a amostra como descrito anteriormente, tentamos fazer cortes no grafeno, paralelos e próximos ao contato metálico usado como coletor. Esses cortes foram feitos utilizando-se um feixe de íons focalizado (*Focused Ion Beam – FIB*), no Centro de Microscopia da UFMG.

O FIB é um equipamento semelhante a um MEV, porém, sua fonte é um feixe de íons de gálio ao invés de um feixe de elétrons. Os íons, comparados com os elétrons, são maiores, mais pesados e mais lentos e são comumente utilizados para definir estruturas nanométricas em um substrato [49] e para implantar íons de  $\text{Ga}^+$  ou outros elementos químicos sobre as amostras. Essa implantação de íons é feita expondo uma região da amostra ao feixe de  $\text{Ga}^+$  focalizado [50]. A implantação de outros elementos é feita inserindo, dentro da câmara de vácuo do FIB, um gás do material que se deseja implantar; ao ativar o feixe, os íons promovem a quebra das moléculas desse gás, energizando-as, gerando deposição desses elementos [49].

Utilizando esse equipamento, um feixe de íons de  $\text{Ga}^+$  foi utilizado para fazer cortes no grafeno e no  $\text{SiO}_2$  de  $\sim 100\text{nm}$  de largura e  $\sim 50\text{nm}$  de profundidade, ao longo do contato coletor. Na figura 3.7 está mostrado um dispositivo com o corte feito próximo a um dos contatos elétricos.

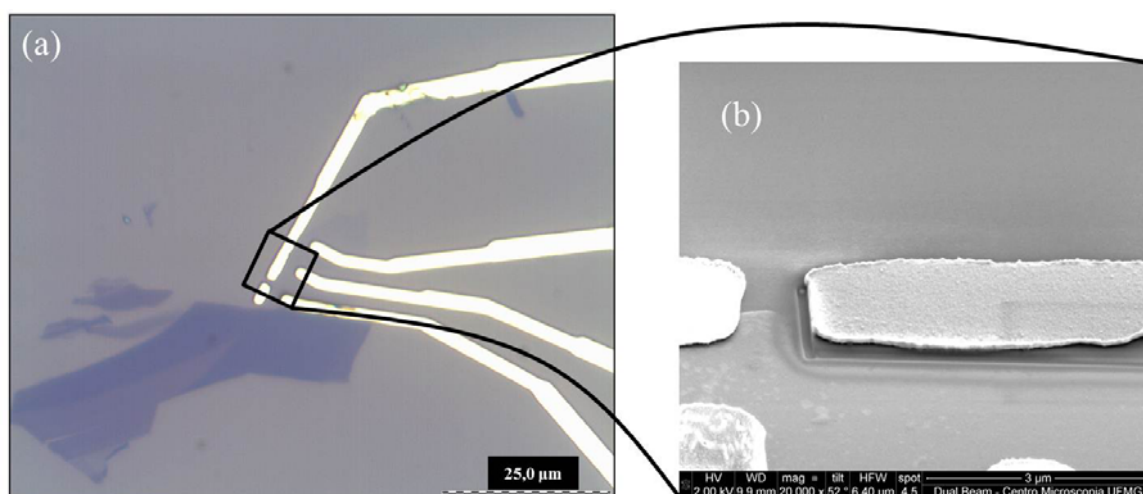


Figura 3.7: a) Imagem de microscopia óptica de amostra de grafeno de uma camada após litografia óptica; b) imagem de microscopia eletrônica de varredura do mesmo dispositivo após o corte feito no FIB em torno de um dos contatos.

## Capítulo 3

Comparando as imagens de MEV antes e depois do corte, percebemos uma diferença de contraste entre a borda do grafeno próxima ao corte e a região distante dele. Isso pode ser visto comparando as figuras 3.8-a e 3.8-b, imagens de antes do corte, com as figuras 3.8-c e 3.8-d, feitas depois do corte.

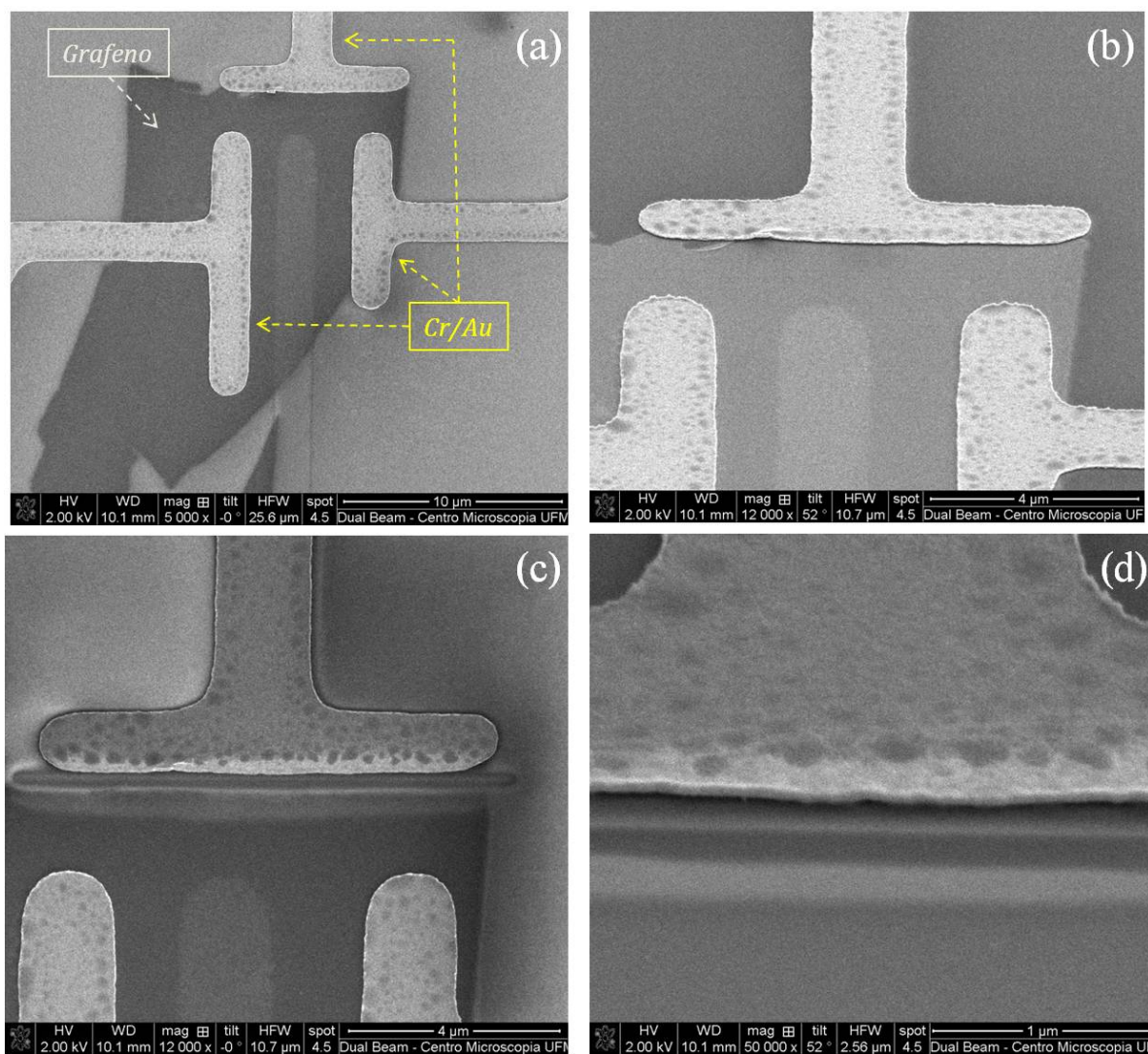


Figura 3.8: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de grafeno (a, b) antes do corte no FIB e (c, d) após o corte. Em (c) e (d), nota-se a diferença de contraste na região próxima ao corte, indicando a criação de defeitos no cristal ou amorfização da estrutura.

Para entender melhor o que aconteceu com o grafeno durante o processamento com o FIB, fizemos espectros Raman nas regiões próxima e distante do corte na amostra da figura 3.7 e obtivemos o espectro da figura 3.9-b.

## Capítulo 3

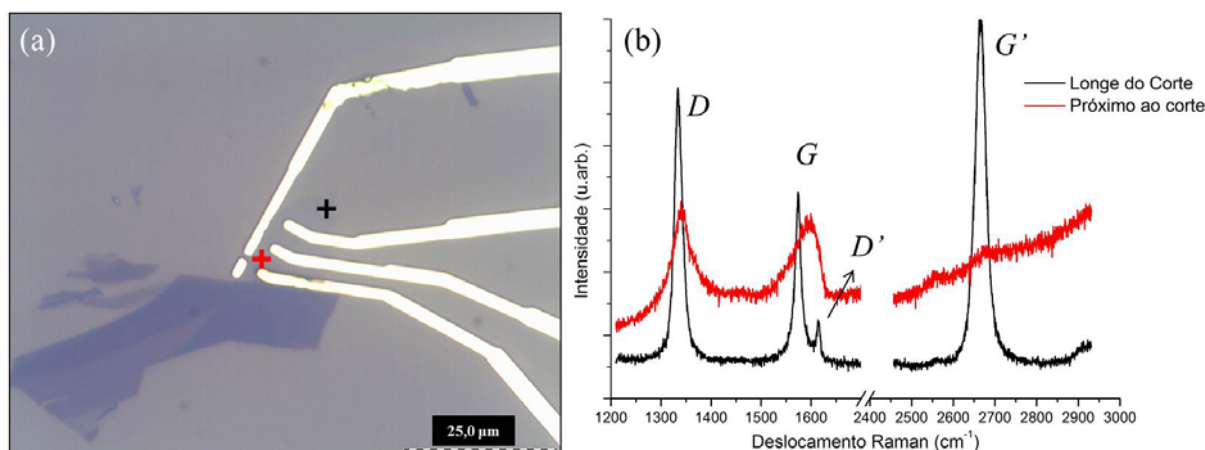


Figura 3.9: a) Imagem de microscopia óptica destacando os pontos em que foram feitos os espectros Raman: próximo ao corte (cruz vermelha) e distante dele (cruz preta); b) espectro Raman do grafeno na região próxima ao corte (curva vermelha) e na região distante do corte (curva preta).

O espectro Raman feito na região distante do corte (figura 3.9-b, curva preta), apresenta uma banda  $D$  intensa, além de uma banda  $D'$ , o que sugere que danos estruturais ou defeitos foram produzidos no grafeno [47]. A presença e a forma da banda  $G'$  indicam que a amostra é de uma monocamada de grafeno. Por outro lado, no espectro Raman feito na região próxima ao corte (figura 3.9-b, curva vermelha), nota-se que a banda  $G'$  é praticamente inexistente e as demais bandas perdem intensidade e definição. Além disso, comparando-se os dois espectros, observa-se que a razão entre as intensidades dos picos da banda  $D$  e da banda  $G$  é menor na região próxima ao corte feito no grafeno, sugerindo a criação de defeitos estruturais e amorfização do cristal [51]. O processo pode, também, causar deposição de íons de  $\text{Ga}^+$  [50], no entanto, não se obtém esse tipo de informação do espectro Raman e nos bastou saber que o grafeno foi danificado. Devido a esses danos, julgamos que as amostras assim produzidas não seriam adequadas para estudar emissão de campo. Por isso, no capítulo 4, sobre as medidas, essas amostras não serão discutidas.

## Capítulo 4

---

# INSTRUMENTAÇÃO, RESULTADOS EXPERIMENTAIS E CONCLUSÃO

### 4.1 – Montagem Experimental

Conforme discutido no Cap. 2, o fenômeno de emissão por campo depende da distância entre o emissor e o coletor e deve ser realizado em baixa pressão para evitar condução através de ionização das moléculas do ar. Em geral, os experimentos são feitos em uma câmara de vácuo dotada de nanomanipuladores conectados a uma fonte externa de tensão. Com o nanomanipulador, uma ponta usada como coletor pode ser aproximada ou afastada do emissor, permitindo o estudo da emissão em função da distância entre eles.

Por falta de uma montagem com nanomanipuladores, utilizamos um criostato *Janis ST-500HT* como câmara de vácuo, com adaptação para medidas elétricas, e um Eletrômetro *Keithley 6517A* como fonte de tensão e amperímetro. Esse criostato tem um aquecedor e um sensor de temperatura que utilizamos para fazer um *annealing* nas amostras. Para isso, utilizamos um controlador de temperatura *LakeShore 331*. O *annealing* é um processo de aquecimento da amostra visando retirar impurezas depositadas durante o processamento do dispositivo, principalmente, água, responsável por criar no grafeno uma dopagem tipo-p [52]. Com a dopagem tipo-p, o nível de Fermi do grafeno está abaixo do ponto de Dirac, na banda  $\pi^*$ , e os portadores de carga são buracos. No entanto, para as medidas de emissão por campo, é interessante que o nível de Fermi esteja na banda  $\pi$ , acima do ponto de Dirac, onde os portadores de carga são elétrons. O efeito do *annealing* fica mais claro analisando os

## Capítulo 4

---

esquemas da relação de dispersão do grafeno em torno do ponto de Dirac na figura 4.1 que compara a posição do nível de Fermi no grafeno antes e depois deste processo. Na figura 4.1-a, vê-se o nível de Fermi abaixo do ponto de Dirac, antes do *annealing*; na figura 4.1-b, iniciado o aquecimento, o nível de Fermi muda para energias mais altas; e na figura 4.1-c, após o aquecimento, o ponto de Dirac está abaixo do nível de Fermi e os portadores de carga são os elétrons, como desejado [1].

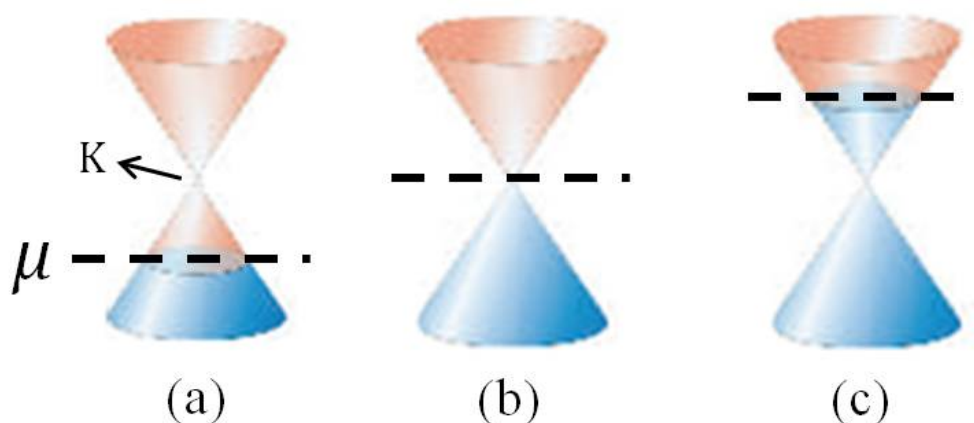


Figura 4.1: A figura ilustra a mudança do ponto de Dirac  $K$  em relação ao nível de Fermi  $\mu$  devido ao *annealing*. Logo após o processamento do dispositivo, o ponto de Dirac do grafeno está acima do nível de Fermi (a) e, enquanto aquecemos a amostra, o nível de Fermi passa pelo ponto de Dirac (b) até ficar acima dele, ao final do processo (c).

A aquisição de dados e controle dos instrumentos foi feita com um programa escrito em *LabView* (National Instruments), via interface GPIB/USB *Agilent 82357B*, utilizada para conectar os instrumentos de medida ao computador. O circuito de medição está mostrado na figura 4.2. Os resistores atuam como limitadores de corrente para proteger os dispositivos de eventuais descargas elétricas decorrente da formação de arco voltaico quando a tensão de ruptura do meio é atingida.

## Capítulo 4

---

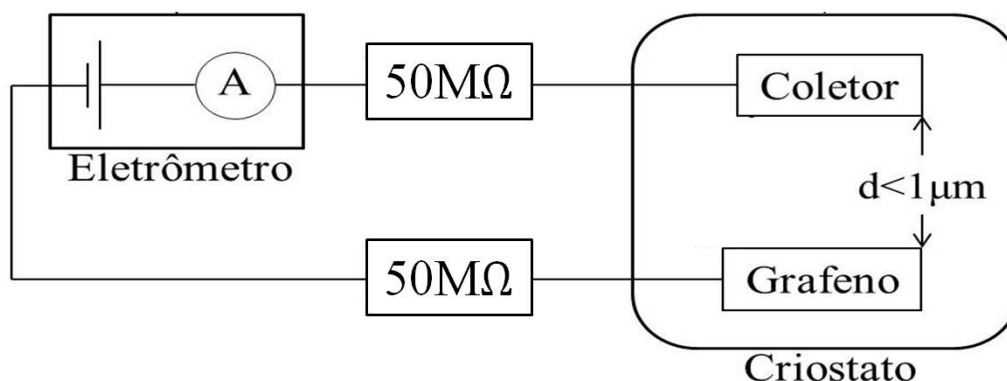


Figura 4.2: Esquema do circuito utilizado para as medidas mostrando o grafeno e o coletor dentro do criostato. O Eletrômetro funciona como fonte de tensão e como amperímetro. As resistências em série atuam como limitadores de corrente para proteger os dispositivos de eventuais descargas elétricas.

Quando ocorre arco voltaico, há uma descarga súbita de corrente que destrói o dispositivo. Isso aconteceu para os dois métodos propostos de fabricação de dispositivos para medidas de emissão e alguns exemplos de dispositivos destruídos durante as medidas são mostrados na figura 4.3. O dispositivo nas figuras 4.3-a e 4.3-b foi fabricado para medir emissão a partir da superfície do grafeno: é perceptível que ele está destruído e que o polímero sobre o contato de ouro foi rompido em algumas regiões. Já as imagens de microscopia eletrônica de varredura nas figuras 4.3-c e 4.3-d mostram um dispositivo fabricado para medir emissão a partir das bordas do grafeno com os contatos elétricos de ouro danificados devido à formação de arco elétrico.

## Capítulo 4

---

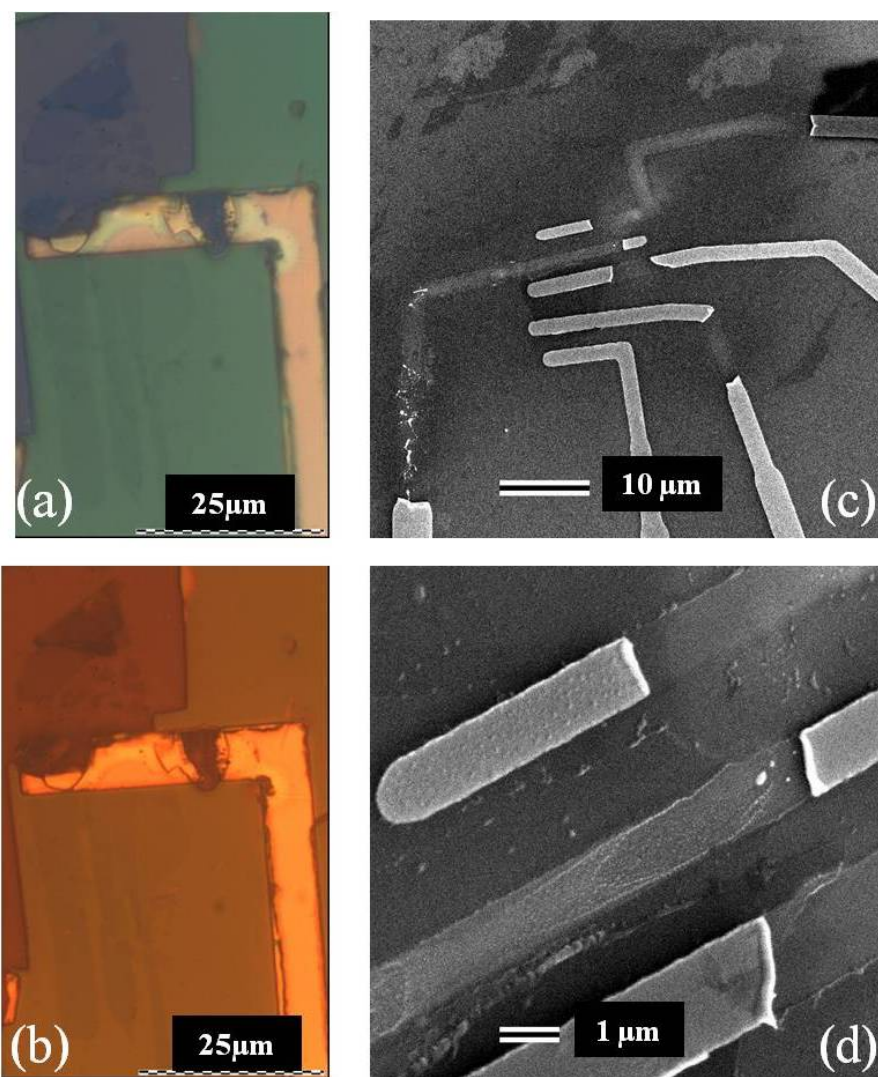


Figura 4.3: a, b) Imagens de microscopia óptica de um dispositivo rompido durante as medidas mostrando o grafeno e o polímero danificados. c, d) Imagens de microscópio eletrônico de varredura de um dispositivo danificado devido à formação de arcos voltaicos durante as medidas de emissão da borda do grafeno. Em (d), a amostra está girada de  $45^\circ$  em relação ao feixe de elétrons.

Os diferentes métodos de fabricação de dispositivos para as medidas de emissão foram descritos nas seções 3.3.1 e 3.3.2 e, a seguir, apresentaremos os resultados obtidos.

### 4.2 – Medidas de emissão por campo

As medidas de emissão por campo foram realizadas à temperatura ambiente, em vácuo, com pressão da ordem de  $2 \times 10^{-5}$  mbar. Depois de colocada na câmara e feito o

## Capítulo 4

vácuo, cada amostra passava por um *annealing* a 150°C por cerca de uma hora e, em seguida, aguardava-se até a amostra atingir a temperatura ambiente.

### 4.2.1 – Medidas de emissão por campo a partir da superfície do grafeno

Para medidas de emissão a partir da superfície do grafeno, fabricamos os dispositivos mostrados na figura 3.4. Na figura 4.4-a, está mostrada a medida de corrente em função da tensão aplicada entre o floco de grafeno (veja inserção) e uma placa de cobre, colocada a  $\sim 330\text{nm}$ , sobre o floco, como descrito na seção 3.3.1.

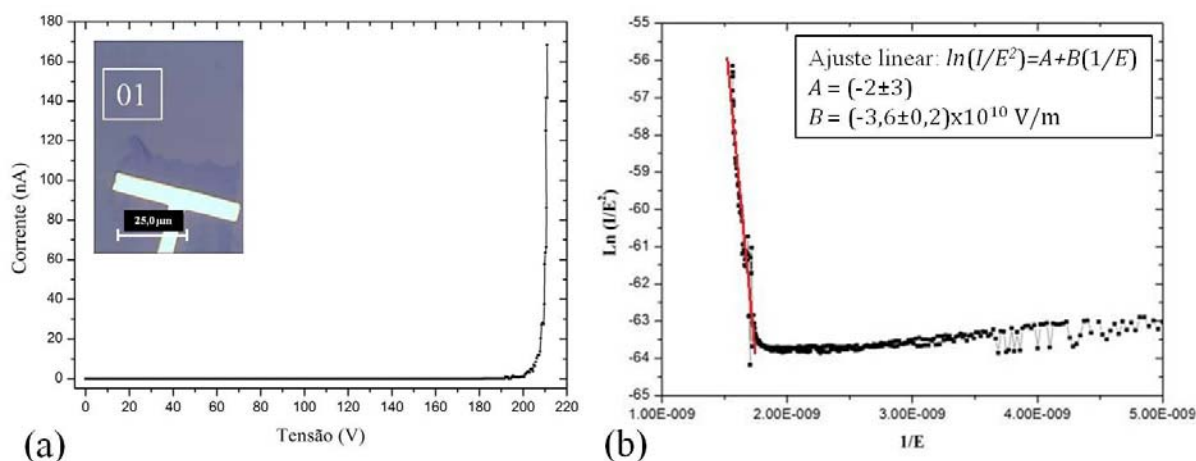


Figura 4.4: a) Medidas de corrente de emissão em função da tensão aplicada, para o grafeno mostrado na inserção. b) Gráfico de Fowler-Nordheim,  $\ln(I/E^2) \times (1/E)$ , com regressão linear (reta vermelha) – a inserção trás os parâmetros da regressão linear.

A curva na figura 4.4-a apresenta um limiar de emissão a  $\sim 590\text{V}/\mu\text{m}$  para uma corrente elétrica de  $I \sim 0,9\text{nA}$ . Plotando esses dados na forma  $\ln(I/E^\alpha) \times (1/E^\gamma)$  para  $(\alpha, \gamma) = (2, 1)$  e fazendo um ajuste linear no trecho de correntes altas (veja figura 4.4-b), calculamos o fator de aumento de campo:  $\beta \approx 1,95 \pm 0,09$ . Nesse cálculo, consideramos a função trabalho  $\phi = 4,7\text{eV}$ , pois os valores descritos na literatura para o grafeno de uma, duas ou poucas camadas, tanto em modelos teóricos [34] como em medidas experimentais [35], apresentam valores no intervalo 4,6eV a 4,8eV. Daqui em diante, usaremos esse valor para a função trabalho, pois o valor de  $\beta$  não varia significativamente nesse intervalo de valores de função trabalho.

## Capítulo 4

---

Assim como no trabalho de Santandrea *et al.* [45], os resultados mostrados na figura 4.4 apresentam limiar de emissão alto e valor de  $\beta$  pequeno, que já era esperado para emissão a partir da superfície do grafeno.

Analisando a imagem do grafeno na inserção da figura 4.4-a, nota-se que existem algumas bordas dobradas. A fim de comparar os nossos resultados com os do trabalho de Xiao *et al.* [44], plotamos esses dados para  $(\alpha, \gamma)$  iguais a  $(3/2, 1)$ , referente ao regime de campo elétrico alto, e para  $(3, 2)$ , referente ao regime de campo elétrico baixo. A previsão para campo elétrico baixo apresentou parâmetros de linearização inconsistentes, o que já era esperado, visto que o limiar de emissão observado foi alto. E a previsão para campo elétrico alto se ajustou tão bem quanto a teoria de FN, sendo praticamente indistinguíveis. Podemos dizer, apenas, que esses resultados não proporcionaram parâmetros suficientes para refutar ou concordar com as modificações propostas.

Dentre as várias amostras fabricadas, muitas delas não apresentaram emissão de elétrons e tinham indicativos de condução por outras partes do dispositivo. Essa condução poderia ser pela ionização do ar residual na câmara, formando arcos voltaicos, ou pelo rompimento do óxido, mas não podemos afirmar por onde ela ocorre. Ainda, o próprio instrumento de medida e o isolamento dos cabos têm suas próprias limitações, podendo contribuir para o surgimento de uma corrente residual.

### 4.2.2 – Medidas de emissão por campo a partir de bordas do grafeno

Na seção 3.3.2, descrevemos o processo de fabricação de dispositivos com contatos laterais e as dificuldades no alinhamento durante a fotolitografia. Assim, não raro, alguns contatos elétricos inicialmente projetados para funcionar como coletor foram feitos sobre o grafeno devido a erros de alinhamento, como mostrado na figura 4.5-a. Nesse dispositivo, o contato identificado como C1 está em contato com parte de uma borda do grafeno, impossibilitando seu uso como coletor nas medidas de emissão.

## Capítulo 4

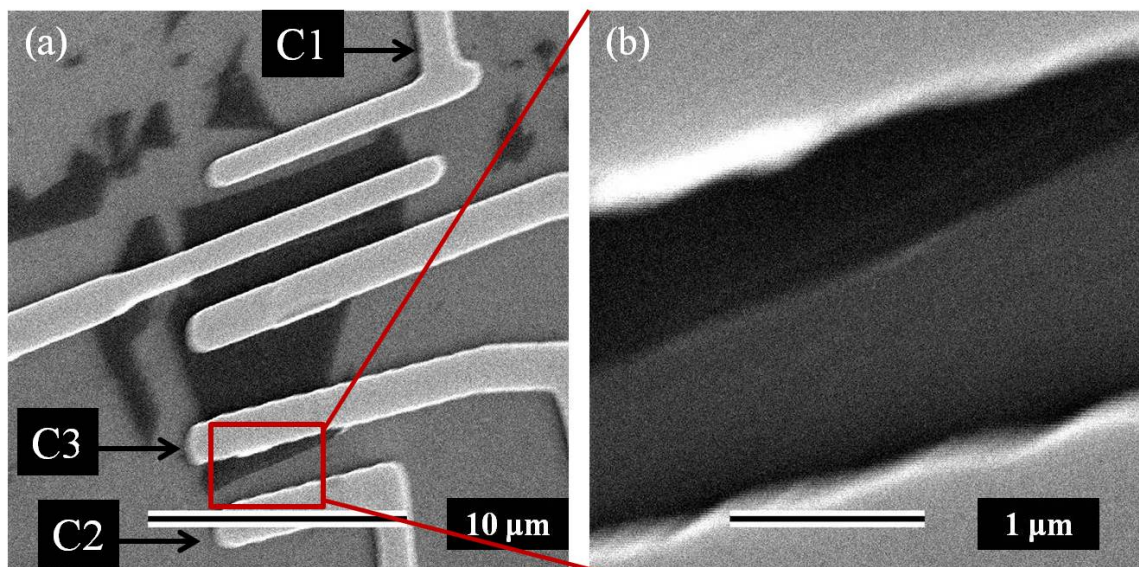


Figura 4.5: a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando um dispositivo feito para medir emissão a partir das bordas do grafeno. Os contatos C1 e C3 estão em contato elétrico com o grafeno; o contato C2 está a  $\sim 0,8\mu\text{m}$  de uma borda do floco. b) Ampliação na região do contato C2.

Por outro lado, o contato elétrico identificado como C2 foi feito a uma distância de  $\sim 0,8\mu\text{m}$  do grafeno, como mostrado na figura 4.5. Nesse dispositivo, tentamos deixar essa borda do grafeno suspensa por meio do processo de corrosão em vapor de HF, descrito na seção 3.3.2.

Nessa medida, variamos a tensão entre C2 e C3 de 0V a 125V em passos de 0,5V e, para cada valor de tensão, foram feitas cerca de dez medições de corrente. Simultaneamente, monitoramos o comportamento da tensão e da corrente em função do tempo, mostradas na figura 4.6, e observamos que, enquanto a tensão se mantém aproximadamente constante, a corrente é ruidosa e não se comporta da mesma forma.

## Capítulo 4

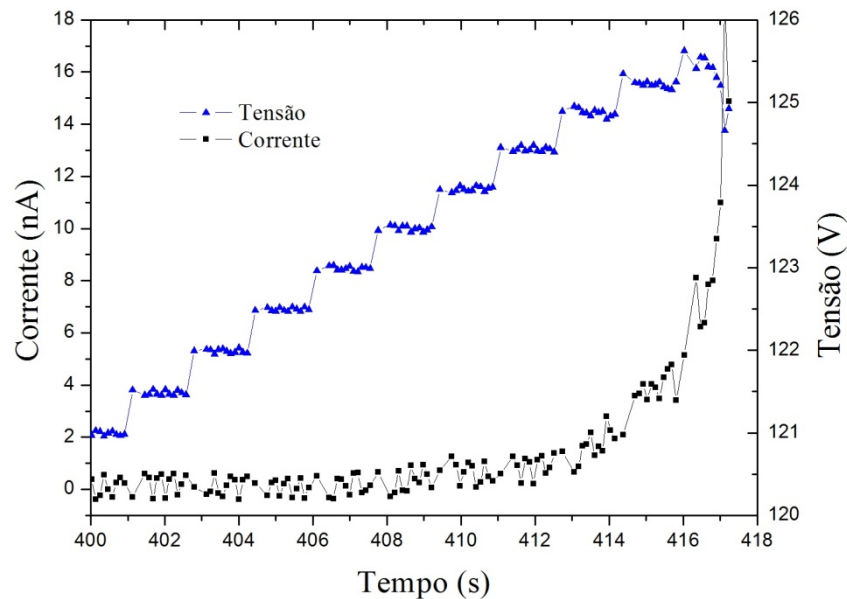


Figura 4.6: Medidas da tensão (azul) e da corrente elétrica (preto) em função do tempo, indicando que a tensão se mantém constante enquanto a corrente é instável.

Assim, a figura 4.7 mostra o efeito de linha de carga em um circuito em que a corrente não é estável. As linhas de carga são retas no gráfico  $I(V)$ , com inclinações iguais à resistência em série do circuito. Essas linhas podem ser vistas na figura 4.7-b, que é uma ampliação das medidas no trecho de 116V a 125V.

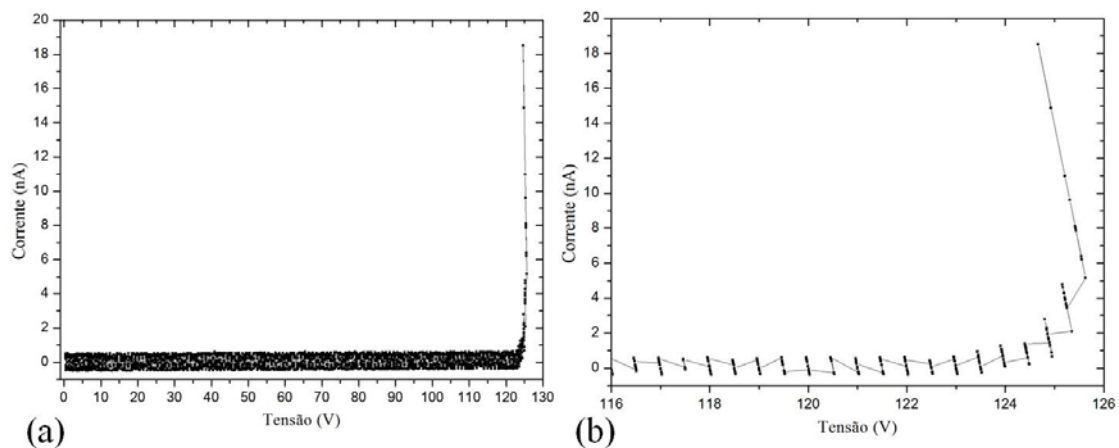


Figura 4.7: a) Medida de emissão no dispositivo mostrado na figura 4.5. Em (b), uma ampliação da região de maior corrente enfatizando as linhas de carga características do circuito de medida.

Na figura 4.8-a está plotada a curva  $I(V)$  obtida com a média dos valores de corrente medidos para cada valor de tensão. Desses dados, extraímos um limiar de emissão de

## Capítulo 4

$\sim 155\text{V}/\mu\text{m}$  para uma corrente  $I \sim 0,9\text{pA}$ . A partir da regressão linear no gráfico de  $\ln(I/E^2)$  x  $(1/E)$ , mostrado na figura 4.8-b, determinamos o valor de  $\beta \approx 2,4 \pm 0,2$ .

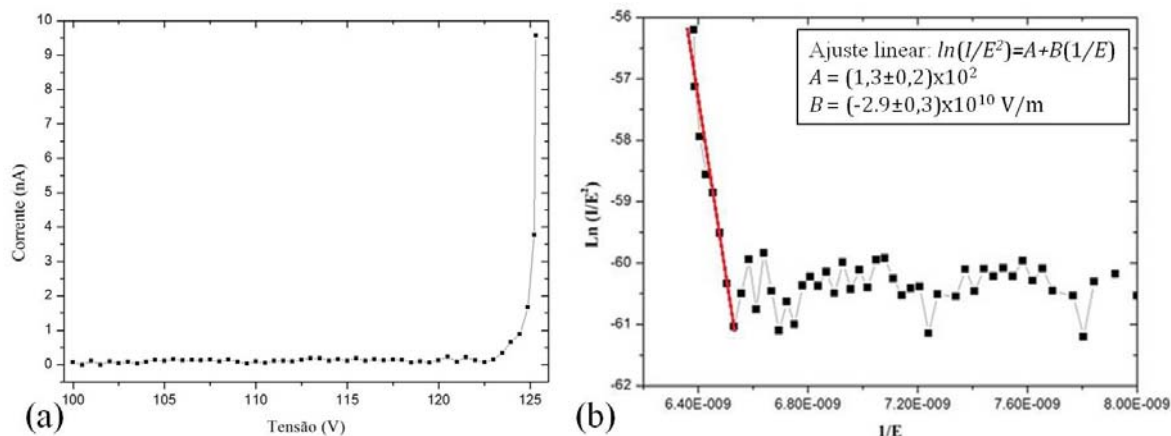


Figura 4.8: Gráficos da corrente em função da tensão no dispositivo da figura 4.5, retirado o efeito das linhas de carga em (a), com o respectivo  $\ln(I/E^2)$  x  $(1/E)$  e seu ajuste linear (reta vermelha) em (b).

### 4.3 – Conclusão e perspectivas

Nesse trabalho, nós fabricamos dispositivos para estudar a emissão por campo a partir de mono e várias camadas de grafeno. Para isso, tivemos de conhecer e aprimorar as técnicas pioneiras de produção de grafeno por meio de esfoliação [1,5], os métodos de identificação [10,47] e os métodos de fabricação de dispositivos por técnicas de litografia.

O principal objetivo desse trabalho era medir e estudar a emissão por campo a partir de flocos individuais de grafeno, para entender como o grafeno pode ser modificado para se obter dispositivos com alta densidade de corrente e baixo limiar de emissão. Por ser um tópico recente, a literatura ainda é escassa e os resultados obtidos frequentemente suscitam mais perguntas do que propriamente as responde.

Como não dispomos de câmara de vácuo com nanomanipuladores, grande parte desse trabalho foi dedicada à fabricação de dispositivos de grafeno adequados a medidas de emissão com contatos elétricos sobre os substratos onde se encontra o grafeno. Tentamos três métodos diferentes de fabricação, medimos e analisamos os resultados.

O primeiro deles tinha como objetivo medir emissão a partir da superfície do grafeno para um contato metálico, utilizado como coletor, tendo um polímero de  $\sim 330\text{nm}$  de

## Capítulo 4

---

espessura como espaçador. Nessa arquitetura, medimos a corrente em função da tensão aplicada entre o grafeno e o coletor, obtendo um limiar de emissão de  $\sim 590\text{V}/\mu\text{m}$ , para uma corrente elétrica de  $I \sim 0,9\text{nA}$ . A partir do gráfico de  $\ln(I/E^2) \times (1/E)$ , calculamos o fator de aumento de campo nesse dispositivo,  $\beta \approx 1,95 \pm 0,09$ .

O segundo método tinha como objetivo medir emissão por campo a partir de bordas do grafeno. Para isso, fizemos contatos elétricos paralelos a essas bordas por meio de fotolitografia. Esse método exigiu grande perícia nas etapas de alinhamento, pois a distância desejada entre o grafeno e o contato elétrico coletor estava abaixo da precisão mínima dos equipamentos de litografia. Das medidas de  $I(V)$  de um dispositivo assim fabricado, obtivemos um limiar de emissão de  $\sim 155\text{V}/\mu\text{m}$  para uma corrente  $I \sim 0,9\text{nA}$  e um fator  $\beta \approx 2,4 \pm 0,2$ . Nessas medidas, verificamos, por meio dos efeitos de linha de carga do circuito, que a corrente de emissão não era estável.

O terceiro método, também, tinha como objetivo medir emissão a partir de bordas do grafeno. No entanto, a separação entre o grafeno e o contato coletor foi feita cortando-se o grafeno e parte do óxido de silício utilizando-se um equipamento de feixe de íons focalizados, FIB [49], do Centro de Microscopia da UFMG. A utilização do FIB se mostrou danosa ao grafeno. Isso foi constatado comparando-se imagens de MEV de um mesmo dispositivo antes e depois da exposição ao feixe de íons e confirmado por espectros Raman. Nos espectros Raman, comparamos a razão entre as intensidades das bandas D e G nas regiões próxima e distante do corte, de onde concluímos que o processamento no FIB criou defeitos estruturais e/ou amorfização do cristal [51]. Por isso, decidimos não continuar com esse método de fabricação para esses dispositivos.

As medidas de emissão descritas na literatura são, em sua maioria, feitas em amostras com grande quantidade de flocos [38,39,43] ou filmes de compósitos [37] de grafeno espalhados desordenadamente pelo catodo. Isso faz com que essas amostras tenham muitas estruturas emissoras, aumentando a corrente de emissão. Já as nossas amostras são dispositivos fabricados a partir de flocos individuais, por isso as correntes de emissão são baixas.

Devido à escassez de resultados melhores, nos vemos impossibilitados de contribuir para a discussão levantada por Xiao *et al.* [44] quanto à necessidade de se modificar a teoria de FN para sistemas bidimensionais, levando-se em conta a estrutura eletrônica do grafeno.

## Capítulo 4

---

Além disso, as medidas feitas entre o grafeno e uma ponta metálica [44,45] fogem da aproximação de placas paralelas, sem a qual não podemos escrever a equação 2.13 ( $E = V/d$ ), dificultando ainda mais essa comparação.

Entendemos que ainda há muito a ser feito nessa área de pesquisa. Dando sequência a esse trabalho, pretendemos fabricar dispositivos de grafeno suspenso [48,53,54] e novamente medir emissão, para obter resultados livres da interferência do substrato. Além disso, poderemos estudar o efeito da variação do nível de Fermi do grafeno por meio de *annealing*, dopantes ou funcionalização nas medidas de emissão. Assim, poderíamos desenvolver um trabalho semelhante ao apresentado por Yu *et al.* e monitorar a função trabalho desse material em função da posição do seu nível de Fermi [35], mas com base em medidas de emissão por campo.

## Referências

---

1. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666-669.
2. Wallace, P. R., The Band Theory of Graphite. *Physical Review* **1947**, *71* (9), 622-634.
3. Slonczewski, J. C.; Weiss, P. R., Band Structure of Graphite. *Physical Review* **1958**, *109* (2), 272-279.
4. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nature Materials* **2007**, *6* (3), 183-191.
5. Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K., Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102* (30), 10451-10453.
6. Zhang, Y. B.; Tan, Y. W.; Stormer, H. L.; Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **2005**, *438* (7065), 201-204.
7. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, *438* (7065), 197-200.
8. Novoselov, K. S.; Jiang, Z.; Zhang, Y.; Morozov, S. V.; Stormer, H. L.; Zeitler, U.; Maan, J. C.; Boebinger, G. S.; Kim, P.; Geim, A. K., Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science* **2007**, *315* (5817), 1379-1379.
9. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **2008**, *321* (5887), 385-388.
10. Blake, P.; Hill, E. W.; Neto, A. H. C.; Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Yang, R.; Booth, T. J.; Geim, A. K., Making graphene visible. *Applied Physics Letters* **2007**, *91* (6).
11. Berger, C.; Song, Z. M.; Li, T. B.; Li, X. B.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z. T.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A., Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (52), 19912-19916.
12. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J., Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* **2009**, *9* (1), 30-35.

## Referências

---

13. Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **2009**, *457* (7230), 706-710.
14. Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **2009**, *324* (5932), 1312-1314.
15. Gao, L.; Ren, W.; Zhao, J.; Ma, L.-P.; Chen, Z.; Cheng, H.-M., Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **2010**, *97* (18).
16. Li, X.; Magnuson, C. W.; Venugopal, A.; Tromp, R. M.; Hannon, J. B.; Vogel, E. M.; Colombo, L.; Ruoff, R. S., Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (9), 2816-2819.
17. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5* (8), 574-578.
18. Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81* (1), 109-162.
19. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D., *Solid State Physics*. 1a ed.; Thomson Learning: United States of America, 1976; Vol. 1, p 848.
20. Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics* **2006**, *2* (9), 620-625.
21. Wood, R. W., A new form of cathode discharge and the production of x-rays, together with some notes on diffraction. *Physical Review Series I* **1897**, *5*, 1-10.
22. Fowler, R. H.; Nordheim, L., Electron Emission in Intense Electric Fields. *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **1928**, *119* (781), 173-181.
23. Nordheim, L., The Effect of the Image Force on the Emission and Reflexion of Electrons by Metals. *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **1928**, *121* (788), 626-639.
24. Murphy, E. L.; Good, R. H., Thermionic Emission, Field Emission and the Transition Region. *Physical Review* **1956**, *102* (6), 1464-1473.

## Referências

---

25. Utsumi, T., Vacuum Microelectronics - Whats New and Exciting - Keynote Address. *Ieee Transactions on Electron Devices* **1991**, 38 (10), 2276-2283.
26. Forbes, R. G., Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism. *Solid-State Electronics* **2001**, 45 (6), 779-808.
27. Forbes, R. G.; Edgcombe, C. J.; Valdre, U., Some comments on models for field enhancement. *Ultramicroscopy* **2003**, 95 (1-4), 57-65.
28. Jang, Y. T.; Lee, Y. H.; Ju, B. K.; Ahn, J. H.; Go, C. K.; Park, G. S., Application of carbon nanotubes to the cathode ray tube-electron gun. *Vacuum* **2002**, 68 (1), 79-85.
29. Wu, Z.-S.; Pei, S.; Ren, W.; Tang, D.; Gao, L.; Liu, B.; Li, F.; Liu, C.; Cheng, H.-M., Field Emission of Single-Layer Graphene Films Prepared by Electrophoretic Deposition. *Advanced Materials* **2009**, 21 (17), 1756-1760.
30. Jeffreys, H., On certain approximate solutions of linear differential equations of the second order *Proceedings of the London Mathematical Society* **1924**, 23, 428-436.
31. Forbes, R. G., Use of energy-space diagrams in free-electron models of field electron emission. *Surface and Interface Analysis* **2004**, 36 (5-6), 395-401.
32. Forbes, R. G.; Deane, J. H. B., Reformulation of the standard theory of Fowler-Nordheim tunnelling and cold field electron emission. *Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2007**, 463 (2087), 2907-2927.
33. Qin, X.-Z.; Wang, W.-L.; Xu, N.-S.; Li, Z.-B.; Forbes, R. G., Analytical treatment of cold field electron emission from a nanowall emitter, including quantum confinement effects. *Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2011**, 467 (2128), 1029-1051.
34. Sque, S. J.; Jones, R.; Briddon, P. R., The transfer doping of graphite and graphene. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **2007**, 204 (9), 3078-3084.
35. Yu, Y.-J.; Zhao, Y.; Ryu, S.; Brus, L. E.; Kim, K. S.; Kim, P., Tuning the Graphene Work Function by Electric Field Effect. *Nano Letters* **2009**, 9 (10), 3430-3434.
36. Watcharotone, S.; Ruoff, R. S.; Read, F. H., Possibilities for graphene for field emission: modeling studies using the BEM *Physics Procedia* **2008**, 1, 71-75.
37. Eda, G.; Unalan, H. E.; Rupesinghe, N.; Amaratunga, G. A. J.; Chhowalla, M., Field emission from graphene based composite thin films. *Applied Physics Letters* **2008**, 93 (23).

## Referências

---

38. Malesevic, A.; Kemps, R.; Vanhulsel, A.; Chowdhury, M. P.; Volodin, A.; Van Haesendonck, C., Field emission from vertically aligned few-layer graphene. *Journal of Applied Physics* **2008**, *104* (8).
39. Qian, M.; Feng, T.; Ding, H.; Lin, L.; Li, H.; Chen, Y.; Sun, Z., Electron field emission from screen-printed graphene films. *Nanotechnology* **2009**, *20* (42).
40. Feng, T.; Dai, L. J.; Jiang, J.; Wang, X.; Liu, X. H.; Zou, S. C.; Li, Q.; Xu, J. F., Memory emission of printed carbon nanotube cathodes. *Applied Physics Letters* **2006**, *88* (20).
41. Lee, Y. D.; Lee, K.-S.; Lee, Y.-H.; Ju, B.-K., Field emission properties of carbon nanotube film using a spray method. *Applied Surface Science* **2007**, *254* (2), 513-516.
42. Zheng, W. T.; Ho, Y. M.; Tian, H. W.; Wen, M.; Qi, J. L.; Li, Y. A., Field Emission from a Composite of Graphene Sheets and ZnO Nanowires. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (21), 9164-9168.
43. Dong, J.; Zeng, B.; Lan, Y.; Tian, S.; Shan, Y.; Liu, X.; Yang, Z.; Wang, H.; Ren, Z. F., Field Emission from Few-Layer Graphene Nanosheets Produced by Liquid Phase Exfoliation of Graphite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, *10* (8), 5051-5055.
44. Xiao, Z.; She, J.; Deng, S.; Tang, Z.; Li, Z.; Lu, J.; Xu, N., Field Electron Emission Characteristics and Physical Mechanism of Individual Single-Layer Graphene. *Acs Nano* **2010**, *4* (11), 6332-6336.
45. Santandrea, S.; Giubileo, F.; Grossi, V.; Santucci, S.; Passacantando, M.; Schroeder, T.; Lupina, G.; Di Bartolomeo, A., Field emission from single and few-layer graphene flakes. *Applied Physics Letters* **2011**, *98* (16).
46. Elias, D. C. Estudo das propriedades de transporte elétrico de grafeno e de grafeno hidrogenado. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2009.
47. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K., Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters* **2006**, *97* (18).
48. Li, P.; You, Z.; Haugstad, G.; Cui, T., Graphene fixed-end beam arrays based on mechanical exfoliation. *Applied Physics Letters* **2011**, *98* (25).

## Referências

---

49. Koch, J.; Grun, K.; Ruff, M.; Wernhardt, R.; Wieck, A. D. In *Creation of nanoelectronic devices by focused ion beam implantation*, The 25th Annual Conference of the IEEE, San Jose, CA, USA, San Jose, CA, USA, 1999; pp 35-39.
50. Petroff, P. M.; Li, Y. J.; Xu, Z.; Beinstingl, W.; Sasa, S.; Ensslin, K., NANOSTRUCTURES PROCESSING BY FOCUSED ION-BEAM IMPLANTATION. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1991**, *9* (6), 3074-3078.
51. Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H. M.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A., Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* **2010**, *48* (5), 1592-1597.
52. Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials* **2007**, *6* (9), 652-655.
53. Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* **2008**, *146* (9-10), 351-355.
54. Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y., Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3* (8), 491-495.