

*Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Física*

**Estudo das propriedades de transporte elétrico  
de grafeno e de grafeno hidrogenado**

*Daniel Cunha Elias*

*Orientador: Prof. Elmo Salomão Alves*

*Co-orientadores: Prof. Flávio Plentz*

*Orientadores no período de estágio sanduíche: Prof. Andre Geim,*

*Prof. Konstantin Novoselov*

*(Universidade de Manchester, UK)*

***Março de 2009.***

*Daniel Cunha Elias*

*Estudo das propriedades de transporte  
elétrico de grafeno e de grafeno  
hidrogenado*

*Orientador: Prof. Elmo Salomão Alves*

*Co-orientadores: Prof. Flávio Plentz*

*Orientadores no período de estágio sanduíche: Prof. Andre Geim,*

*Prof. Konstantin Novoselov*

*(Universidade de Manchester, UK)*

*Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais  
como requisito parcial para obtenção do grau de DOUTOR  
EM FÍSICA.*

*Belo Horizonte, Março de 2009.*

# Agradecimentos

Este trabalho só foi possível devido a ajuda indispensável de algumas pessoas a quem eu dedico este espaço.

Primeiramente eu gostaria de agradecer ao meu orientador, Elmo Salomão Alves, que por dez anos tem se mostrado um amigo fiel e conselheiro.

Ao meu co-orientador, Flávio Plentz, sempre presente na solução das tarefas mais difíceis.

Ao Andre Geim e Kostantin Novoselov, por me receberem na Universidade de Manchester e orientarem minha pesquisa durante o meu período de Doutorado sanduíche.

Ao sempre amigo, Paulo Sérgio S. Guimarães que, dentre muitas outras coisas, estabeleceu o contato inicial com Andre Geim, possibilitando minha saída para a Inglaterra.

À Idalina Pfannes pelo carinho, amizade e auxílio na solução de problemas logísticos.

Aos amigos Leandro Malard, Juliana Brant e Daniela Mafra, cujas colaborações eu coloco em destaque.

Ao Alexandre Miranda, o Newton Rosa e todo pessoal da Nacional de Grafite pela atenção e pelas amostras de grafite fornecidas.

Ao Marcos Pimenta, Ado Jorio, Tiago Barbosa, Antonio de Pádua, Clovis Mello, Bráulio Archanjo, Giselle Fontes, Bernardo Ruegger, Hélio Chacham, Mário Mazzoni, Ricardo Nunes, Wagner Nunes, Antônio de Pádua, Rahul Nair, Tariq Mohiuddin, Sergey Morozov, Peter Blake, Matthew Halsall, Andrea Ferrari, Danil Boukhvalov, Mikhail Katsnelson, Alexander Zhukov, Fred Schedin, Leondi Ponomarenko, Antônio Castro Neto, pelas discussões e colaborações.

A minha irmãzinha Pulga pela companhia e apoio em momentos extremamente complicados.

Aos meus amigos da UFMG, de Manchester, de BH, de Samba, de Rock, de Choro, de Café, de Cerveja (artesanal ou importada), de tortas, de chocolate, de quibes, de esfirras, de trabalho, de farra, da vida.

Aos amigos da igreja que me dedicaram muitas orações.

À Coordenação, Diretoria, Administração, Secretarias, Corpo Docente e apoio técnico do Departamento de Física da UFMG.

Ao CNPq e à Fapemig, pelo financiamento de pesquisa.

A minha mãe, meu pai, meu irmão e familiares.

E principalmente a Deus, a quem dedico o mérito máximo por todas as coisas.

Muito Obrigado.

# Resumo

O grafeno é um cristal estritamente bidimensional, formado por átomos de carbonos hibridizados na forma  $sp^2$ , configurados em uma rede cristalina conhecida como favos-de-mel. Esta configuração apresenta uma relação de dispersão linear em torno dos pontos K e K' da primeira zona de Brillouin. Além disso, ele é caracterizado por possuir as ligações interatômicas mais fortes conhecidas entre os sólidos. Amostras de grafeno podem ser obtidas pelo método de clivagem micromecânica e podem ser localizadas utilizando um microscópio óptico. As curvas de resistividade em função da tensão de porta no grafeno mostram um pico em torno de um ponto de neutralidade, cuja resistividade é  $\sim h/4q_0^2$ , independente da temperatura. O transporte elétrico nessas amostras é dominado por elétrons ou buracos, o que pode ser selecionado pela tensão de porta. Este material apresenta anomalias no efeito Hall quântico e nas oscilações Shubnikov-de Haas, que são atribuídas à quiralidade desses sistemas.

Neste trabalho, estudamos de curvas de resistividade em função da tensão de porta, obtidas em diferentes temperaturas. Com isso, concluímos que o transporte elétrico no grafeno é fortemente influenciado por fatores extrínsecos. Contudo, os espalhadores intrínsecos constituem um limite real para essa mobilidade, que estimamos poder chegar  $\sim 200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à temperatura ambiente. Este é o maior valor de mobilidade intrínseca já estimada para um sólido. Análises da variação da resistividade em função da temperatura mostram que esse mecanismo de espalhamento pode ser explicado qualitativamente por um modelo de fônons flexurais confinados em ondulações da amostras, que são induzidas durante o processo de deposição das amostras.

Estudamos, também o processo de hidrogenação reversível de amostras de grafeno, submetendo essas amostras a um plasma de hidrogênio. Essa hidrogenação acontece modificando a hidridização dos átomos de carbono ligantes de  $sp^2$  pra  $sp^3$ , o que resulta em mudanças topológicas e de condução, que influenciam os resultados das medidas de transporte elétrico, espectroscopia Raman e difração de elétrons que realizamos. Com essas medidas, concluímos que essa hidrogenação ocorre de forma não uniforme e é mais eficiente em membranas suspensas que em amostras depositadas. Também mostramos que esse processo de hidrogenação é reversível após as amostras serem submetidas a um tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$ . Esse trabalho demonstra a possibilidade de se utilizar o grafeno na construção de um dispositivo de estocagem de hidrogênio e é uma evidencia de um novo material conhecido como grafano.

# Abstract

Graphene is a strictly two-dimensional material with carbon atoms arranged in honeycomb lattice with strong sp<sup>2</sup> bonds. It has as a peculiar linear dispersion around the K and K' points of the Brillouin zone. Graphene samples are obtained by micromechanical cleavage and can be located on the top of a properly chosen substrate by using an optical microscope. The measured resistivity as a function of gate voltage of a graphene Hall device shows a maximum value of  $\sim h/4$  at the neutrality point which is temperature independent. Electrical transport in a graphene device is due either to electron or holes which are selected by the sign of the applied gate voltage. This material presents an anomalous quantum Hall effect which is attributed to the chirality of the charge carriers in this system.

In this work, we have measured the resistivity versus gate voltage of graphene devices at different temperatures and show that electrical transport in this material is strongly affected by extrinsic scatters. Intrinsic scatters can limit the carrier mobilities to values as high as  $\sim 200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , at room temperature. Analysis of the resistivity of graphene samples at different temperatures show that this scattering is due to flexural phonons confined in ripples which are formed in graphene.

We have also demonstrated a process of reversible hydrogenation of graphene. Hydrogenation of graphene is carried out by submitting samples of this material to a hydrogen plasma. In this process, the hybridization of carbon atoms changes from sp<sup>2</sup> into sp<sup>3</sup> leading to observable changes in its structure and in its electrical conduction. These findings have been confirmed by electrical transport measurements, Raman studies and by transmission electron studies. We show that hydrogenation of graphene is not uniform and is more effective in free-standing membranes than for graphene on a substrate. The hydrogenation is a reversible process and the sample properties can be restored by annealing. We show that it is possible to use graphene to store hydrogen and also show evidence of a graphane material.

# Produção científica

## Artigos relacionados com o trabalho relatado nessa tese.

- D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* 323, 610 - 613 (2009).
- S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Phys. Rev. Lett.* 100, 016602 (2008).

## Artigos referentes a trabalho de colaboração.

- D. L. Mafra, G. Samsonidze, L. M. Malard, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, M. A. Pimenta. Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering. *Phys. Rev. B* 76, 233407 (2007).
- L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, A. H. Castro Neto, M. A. Pimenta. Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering. *Phys. Rev. B* 76, 201401(R) (2007).
- L. M. Malard, D. C. Elias, E. S. Alves, M. A. Pimenta. Observation of Distinct Electron-Phonon Couplings in Gated Bilayer Graphene. *Phys. Rev. Lett.* 101, 257401 (2008).
- T. M. G. Mohiuddin, E. Hill, D. C. Elias, Alexander Zhukov, K. Novoselov, A. Geim. Graphene in Multilayered CPP Spin Valves. *IEEE Trans. Magn* 44, 2624-2627 (2008).

## Artigos publicados em conferências.

- L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, A. H. Castro Neto, M. A. Pimenta. Electronic properties of bilayer graphene probed by Resonance Raman Scattering. *Phys. Status Solid b* 245 2060-2063 (2008).
- K. S. Novoselov, S. V. Morozov, T. M. G. Mohiuddin, L. A. Ponomarenko, D. C. Elias, R. Yang, I. I. Barbolina, P. Blake, T. J. Booth, D. Jiang, J. Giesbers, E. W. Hill, A. K. Geim. Electronic properties of graphene. *Phys. Status Solid b* 244, 4106-4111 (2007).

## Índice

<b>Capítulo 1 – Introdução</b>	8
1.1 – Estrutura de bandas do grafeno	11
1.2 – Estrutura de bandas da bicamada grafeno	16
1.3 – Hidrogenação do grafeno e o grafano	19
1.4 – Referências do capítulo 1	22
<b>Capítulo 2 Amostras</b>	24
2.1 – Clivagem micromecânica e identificação das amostras por microscopia óptica	27
2.2 – Processamento de dispositivos eletrônicos com base em grafeno e membranas de grafeno suspensas	32
2.3 – Espectroscopia Raman e Microscopia de transmissão	36
2.4 – Referências do capítulo 2	41
<b>Capítulo 3 – Transporte e magnetotransporte em dispositivos com poucas camadas de grafeno.</b>	44
3.1 – Métodos de medidas de transporte elétrico	45
3.2 – Controle da densidade de portadores através da tensão de porta	47
3.3 – Mobilidade e dependência com a temperatura.	49
3.4 – Magnetotransporte em dispositivos de monocamada de grafeno.	55
3.5 – Magnetotransporte em amostras de BCG.	59
3.6 – Férmions quirais em um campo magnético.	61
3.7 – Referências do capítulo 3	64
<b>Capítulo 4 – Hidrogenação do Grafeno</b>	66
4.1 – Hidrogenação	67
4.2 – Medidas de transporte e magnetotransporte em amostras de grafeno hidrogenado	71
4.3 – Espectroscopia Raman em amostras hidrogenadas	78
4.4 – Difração de elétrons em amostras hidrogenadas	81
4.5 – Referências do capítulo 4	84
<b>Capítulo 5 – Conclusões</b>	86
5.1 – Referências do capítulo 5	90

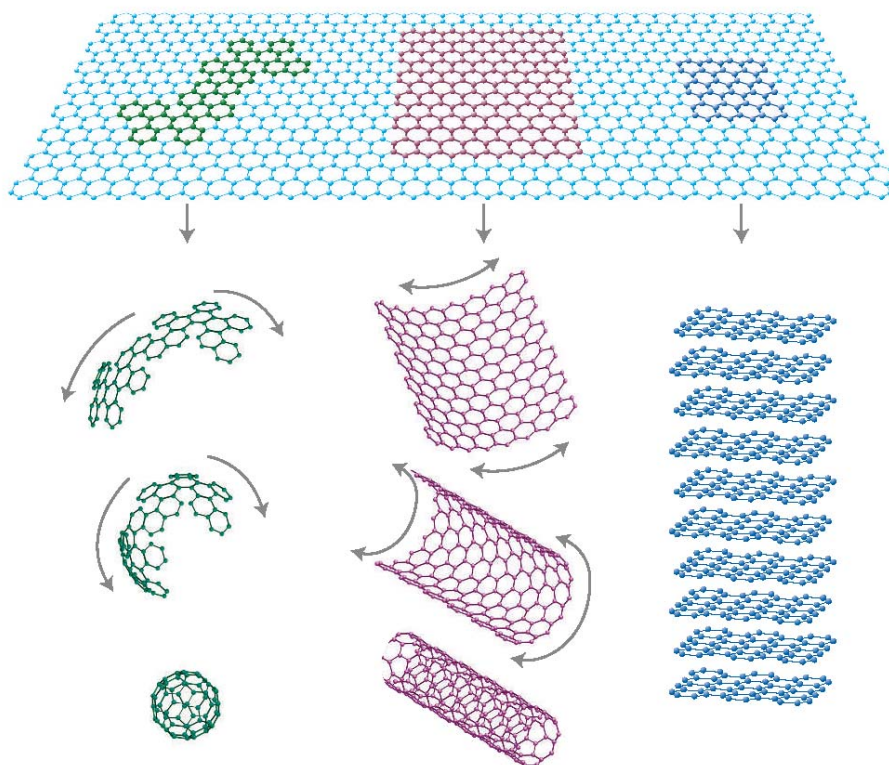
## Capítulo 1 – Introdução

O carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza. Pertencente a coluna IV da tabela periódica, seu átomo possui quatro elétrons de valência, distribuídos entre os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ . Ao se ligarem a outros átomos, esses orbitais passam por um processo chamado de hibridização, que consiste na combinação linear entre os orbitais atômicos, originando novos orbitais hibridizados. Quando ligados a outros elementos, a interação entre os orbitais hibridizados formam ligações do tipo  $\sigma$ , que são muito fortes e, por isso, são responsáveis pelas características mecânicas e topológicas dessa interação interatômica. Outros tipos de ligações ocorrem devido à interação entre os orbitais  $p$  não hibridizados, formando ligações do tipo  $\pi$ , que são bem mais fracas.

É possível encontrar três diferentes tipos de hibridização para o átomo de carbono. A primeira é conhecida como hibridização  $sp$ , onde a combinação entre o orbital  $p_x$  com o orbital  $s$  forma um orbital  $sp$  ao longo da direção  $x$  e os demais orbitais ficam dispostos perpendicularmente a esse. Essa é a base de formação de moléculas orgânicas lineares, como a do gás acetileno. A hibridização  $sp^3$  consiste na combinação do orbital  $s$  com os três orbitais  $p$ , formando quatro orbitais  $sp^3$  dispostos na forma tetragonal. Além de inúmeras moléculas orgânicas, um bom exemplo de material, cujos átomos são hibridizados dessa forma, é o diamante. Finalmente, temos a hibridização do tipo  $sp^2$ , que é responsável pela formação de materiais planares. Nessa forma,  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  se combinam, formando três orbitais  $sp^2$  ao longo do plano  $xy$ , onde o ângulo entre esses orbitais é de  $120^\circ$ . Devido a essas hibridizações, o carbono é encontrado em diversas formas alotrópicas e é a base da formação de milhares de compostos orgânicos conhecidos (para revisão desse assunto sugerimos a referência 1).

O grafeno é um exemplo de material planar, formado por átomos de carbono hibridizados na forma  $sp^2$ . Neste caso, os átomos ficam dispostos nos vértices de hexágonos regulares, em uma estrutura bidimensional (2D) conhecida como estrutura tipo favos de mel [2, 3]. Descrito teoricamente por Wallace, em 1947 [4], o grafeno foi primeiramente estudado para entender a estrutura do grafite, que consiste em camadas de grafeno superpostas e fracamente ligadas uma a outra, contrastando com as ligações interatômicas em cada plano, que são as ligações mais fortes conhecidas em um cristal.

Além do grafite, o grafeno é também a base de outras estruturas gráficas, conforme está exemplificado da figura 1.1. Este é o caso do fulereno [5], que pode ser descrito como a dobra de uma folha de grafeno em uma estrutura zero-dimensional, semelhante a uma bola de futebol. Da mesma forma, os nanotubos de carbono consistem em uma camada única de grafite dobrada em um tubo unidimensional [6].



**Figura 1.1:** O grafeno é a base de todas as estruturas gráficas. Da esquerda pra direita são mostradas as estruturas do fulereno, do nanotubo de carbono e do grafite, todos construídos a partir da mesma matriz bidimensional – o grafeno. (Figura obtida da referência 2)

Contudo, em sua forma bidimensional, as monocamadas isoladas ainda não haviam sido exploradas até que Novoselov *et. al.* [7, 8] demonstraram que filmes ultrafinos de grafite e de outros materiais podiam ser obtidos por meio da técnica de clivagem micromecânica. Eles mostraram também que os filmes podem ser facilmente localizados utilizando-se microscopia óptica, e que se pode inferir o número de camadas atômicas das amostras a partir da análise do contraste obtido nas imagens [7, 9]. Dessa forma, não tardou para que os primeiros dispositivos eletrônicos feitos a partir de uma camada única de grafeno [10, 11] e de bicamada de grafeno [12], fossem caracterizados, revelando que estes materiais são semicondutores de *gap* (faixa proibida de energia) nulo. Além disso, os portadores de carga no grafeno comportam-se como férmions quirais e esses materiais apresentam alta mobilidade mesmo à temperatura ambiente.

A publicação desses trabalhos motivou fortemente a comunidade científica a continuar os estudos acerca desses materiais. Isso abriu um leque de novos estudos como tunelamento quântico quiral e o paradoxo de Klein [13], novos dispositivos eletrônicos, como no caso de pontos quânticos [14], o estudo de membranas livres [15] e um dispositivo de *gap* controlado a partir da dopagem da bicamada de grafeno (BCG) [16]. Da mesma forma, aplicações mais tecnológicas, como sensores ultra-sensíveis de gás [17], eletrodos transparentes para displays de cristal

líquido [18] e a capacidade de se utilizar o grafeno como base para a formação de novos materiais como óxido de grafeno [19] e o grafano, que é o grafeno hidrogenado [20, 21, 22, 23].

Nesta tese serão apresentadas algumas dessas propriedades do grafeno e da bicamada de grafeno, bem como o processo de se obter tais amostras pelo processo de clivagem micromecânica [8] e as técnicas para a caracterização desses materiais utilizando as técnicas de magnetotransporte [10, 11, 12]. Com isso, mostraremos que o transporte em dispositivos de grafeno depositado sobre um substrato é dominado pelo espalhamento por fônons fora do plano do grafeno, resultante das ondulações obtidas com a interação deste com o substrato. Com isso pode-se concluir que a mobilidade intrínseca desses materiais a temperatura ambiente é da ordem de  $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [24], o que é uma ordem de grandeza maior dos valores medidos anteriormente [10, 11, 12]. Mostraremos que átomos de hidrogênio ligam-se quimicamente ao grafeno, modificando sua hibridização de  $sp^2$  para  $sp^3$ , sem destruir sua estrutura hexagonal. Essa é uma forte evidência do material chamado grafano, que se apresenta como uma possibilidade de armazenamento de hidrogênio [23].

Nota: frequentemente, encontra-se na literatura o nome grafeno associado a amostras que possuem poucas camadas monoatômicas desse material. Contudo, formalmente grafeno é o nome dado apenas a uma monocamada. A fim de se evitar dúvidas, optamos por definição. Também usaremos a sigla MCG para monocamadas de grafeno e BCG para bicamadas de grafeno. A expressão poucas camadas de grafeno (PCG) será designada para amostras que podem conter de uma a dez camadas de grafeno. Optamos por não traduziremos algumas expressões, como *gap*, *tight-binding* e *hopping*, que consideramos consagradas na linguagem científica.

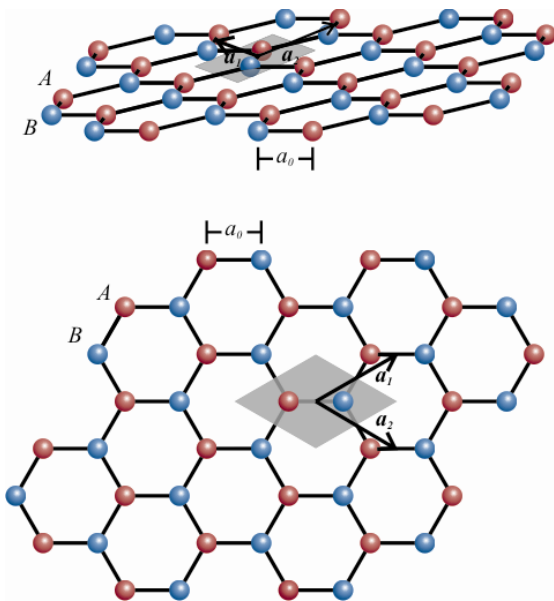
As referências relativas a cada capítulo estão no final do capítulo.

## 1.1 - Estrutura de bandas do grafeno

O grafeno é um cristal bidimensional (2D) constituído por átomos de carbono hibridizados na forma  $sp^2$ , com uma distância interatômica de  $a_0 = 1.42 \text{ nm}$ , [2,3], como representado na figura 1.1. Esse tipo de estrutura é conhecida como favos de mel [2, 3, 25] e trata-se de uma rede de Bravais do tipo trigonal 2D, com dois átomos por célula unitária (representada pela área em cinza na figura 1.1), que dão origem a duas sub-redes, A e B, representadas pelos átomos em vermelho e em azul[25]. Posicionando-se uma primeira célula unitária no sítio de coordenadas  $(0,0)$ , podemos construir o cristal completamente a partir da repetição periódica da mesma deslocada de  $\mathbf{R} = N\mathbf{a}_1 + M\mathbf{a}_2$ , onde  $N$  e  $M$  são números inteiros,

$$\mathbf{a}_1 = (a_x \hat{x} + a_y \hat{y}) \quad \text{e} \quad \mathbf{a}_2 = (a_x \hat{x} - a_y \hat{y}) \quad (1.1)$$

são os vetores de base da rede direta,  $a_x = 3/2 a_0$  e  $a_y = 3/2 a_0$ . Dessa forma, construímos a rede direta para o cristal de grafeno, que se trata de uma rede hexagonal, onde cada sítio interage com outros quatro sítios vizinhos (fig. 1.2a).



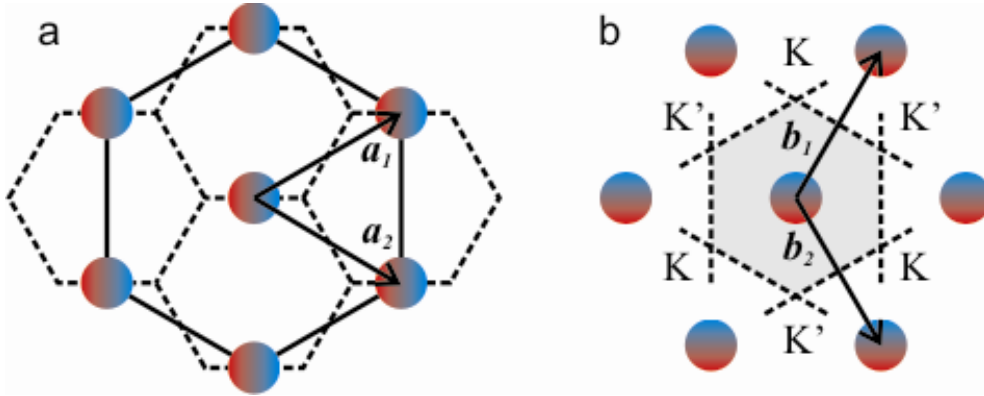
**Figura 1.2** - Esquema representativo da rede de grafeno. Acima a projeção em perspectiva e, abaixo, vista de cima. Os átomos de carbono de cada sub-rede estão representados nas cores vermelha e azul, separados por uma distância  $a_0$ . Os vetores base da rede são  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ , e a célula unitária está marcada pela área cinza em ambas as projeções.

Com os vetores primários de base da rede direta, podemos obter os vetores base da rede recíproca a partir da relação  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}$ . Com isso obtemos

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{\pi}{a_x} \hat{x} + \frac{\pi}{a_y} \hat{y} \right) \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \left( \frac{\pi}{a_x} \hat{x} - \frac{\pi}{a_y} \hat{y} \right). \quad (1.2)$$

Desta forma, a rede recíproca do cristal de grafeno pode ser obtida posicionando o sítio inicial na posição  $\Gamma$ , onde  $k_x = 0$  e  $k_y = 0$  e os demais sítios nas posições  $\mathbf{K} = N'\mathbf{b}_1 + M'\mathbf{b}_2$ , onde  $N'$  e  $M'$  são números inteiros (fig. 1.2b). A primeira zona de Brillouin, ilustrada como a área cinza na figura 1.3b, é obtida desenhando retas bissetoras perpendiculares as retas imaginárias que ligam o sítio central aos seus vizinhos. Os vértices dessa área são conhecidos como pontos K e K', onde os

pontos K tem coordenadas  $(0, 2\pi/3a_y)$ ,  $(\pi/a_x, -\pi/3a_y)$  e  $(-\pi/a_x, -\pi/3a_y)$ , e os pontos K' tem coordenadas  $(0, -2\pi/3a_y)$ ,  $(\pi/a_x, \pi/3a_y)$  e  $(-\pi/a_x, \pi/3a_y)$ . Esses são pontos de alta simetria do cristal de grafeno, onde a banda de valência (BV) toca a banda de condução (BC) na estrutura eletrônica do grafeno de camada única, bem como no cristal de camada dupla [2,3]. Este detalhe ficará mais claro após os cálculos do diagrama de dispersão eletrônica.



**Figura 1.3:** **a** - Representação da rede direta do grafeno. A estrutura hexagonal é representada pela linha sólida enquanto a rede favos de mel está representada pela linha tracejada ao fundo;  $a_1$  e  $a_2$  são os vetores base da rede. Os círculos indicam a posição de cada sítio. **b** - Representação da rede recíproca e seus vetores base  $b_1$  e  $b_2$ . A primeira zona de Brillouin está representada pela área em cinza. Os vértices dessa área correspondem aos pontos de alta simetria K e K'.

No grafeno, os elétrons da ligação  $\sigma$  não participam da condução elétrica nesse material. Por outro lado, os elétrons das ligações  $\pi$  são os que dão origem à BV e à BC do grafeno. Sendo assim, no formalismo de *tight-binding*, o hamiltoniano  $H_1$  que o descreve é uma matriz 2x2, que pode ser obtida a partir da interação entre os átomos da célula unitária, somada à interação os quatros primeiros sítios vizinhos. Dessa forma,

$$H_1 = \begin{bmatrix} 0 & -t \\ -t & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & -te^{ik \cdot a_1} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & -te^{ik \cdot a_2} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -te^{-ik \cdot a_1} & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -te^{-ik \cdot a_2} & 0 \end{bmatrix},$$

onde  $-t$  é o termo de *hopping*, dado pela interação entre os átomos. Com isso, podemos escrever que

$$H_1 = \begin{bmatrix} 0 & h_0 \\ h_0^* & 0 \end{bmatrix}, \quad (1.3)$$

onde

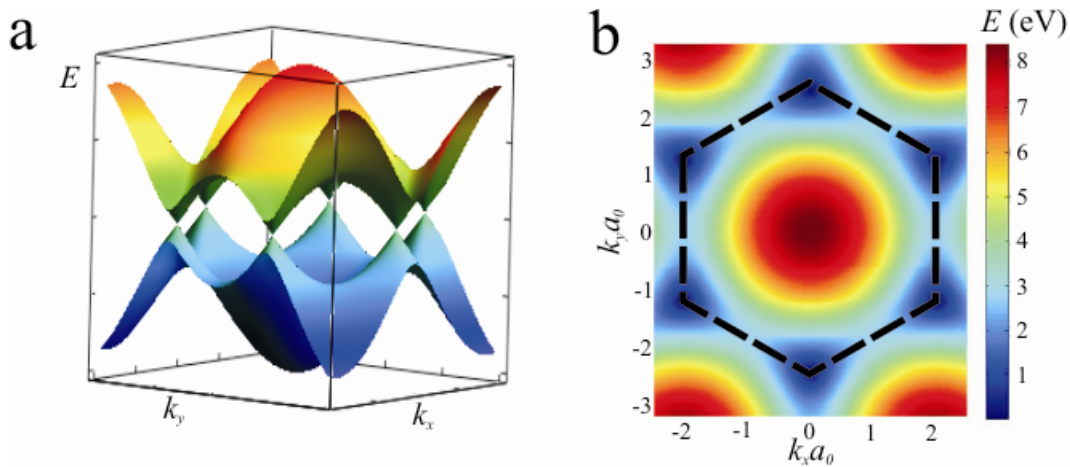
$$h_0 \equiv -t(1 + 2e^{ik_x a_x} \cos k_y a_y). \quad (1.4)$$

As autofunções de  $H_1$  são da forma  $\psi_K = (\varphi_A, \varphi_B)$  e  $\psi_{K'} = (\varphi_B, \varphi_A)$ , onde  $\varphi_A$  e  $\varphi_B$  são as funções dos orbitais  $p_z$  nos sítios A e B. Resolvendo a equação de autovalores, obtemos a relação de dispersão do grafeno,

$$E(k_x, k_y, k_z) = \pm |h_0| = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos k_x a_x \cos k_y a_y + 4 \cos^2 k_y a_y} \quad (1.5)$$

onde os sinais + e - designam os valores para a BC e BV respectivamente.

A figura 1.4a mostra o gráfico obtido a partir da equação 1.5. Nele podemos ver que, no grafeno, a BC apresenta seis vales onde esta se encontra com a BV sem se sobrepor a ela. Por essa razão dizemos que o grafeno é um semicondutor de *gap* zero, ou um semimetal sem superposição de bandas [2,3,10, 11]. Como cada célula unitária contribui com dois elétrons para a condução, podemos dizer que, em seu estado fundamental, o grafeno tem todos estados da BV preenchidos e todos os estados da BC vazios, indicando que a energia de Fermi,  $E_F$ , se encontra no valor mínimo desses vales, que ocorre quando  $E = 0$ . Assim, podemos calcular as coordenadas  $k_x$  e  $k_y$  desse vales fazendo  $h_0 = 0$  na equação 4. Dessa forma vemos que esses vales ocorrem para  $k_x a_x = 0$  e  $k_y a_y = \pm 2\pi/3$ , e para  $k_x a_x = \pm \pi$  e  $k_y a_y = \pm \pi/3$ , que correspondem aos vértices da primeira zona de Brillouin.



**Figura 1.4:** Relação de dispersão de energia do grafeno. Em a, gráfico de superfície descrita pela equação 1.5, fazendo  $t = 2.8$  eV [3]. Em b temos o mapa de contorno da mesma equação, onde primeira zona de Brillouin está delimitada pela linha tracejada.

Analisando o mapa de contorno dessa relação (fig 1.4b) de dispersão fica fácil ver que cada vértice contribui com um terço dos vales da banda de condução dentro da primeira zona de Brillouin. Sendo assim, podemos descrever essa relação apenas em termos dos dois vales simétricos, centralizados nos pontos K e K' com coordenadas  $(0, 2\pi/3a_y)$ , e  $(0, -2\pi/3a_y)$ , respectivamente. Isso será útil para mostrar que a relação de dispersão pode ser aproximada por um cone de revolução, em energias próximas a  $E_F$ , o que é feito a partir da expansão em série de Taylor da equação 1.4, em torno dos pontos em questão. Fazendo isso, obtemos

$$h_0 \approx \frac{3\alpha_y t}{2} (k_x \mp \beta_y), \quad (1.6)$$

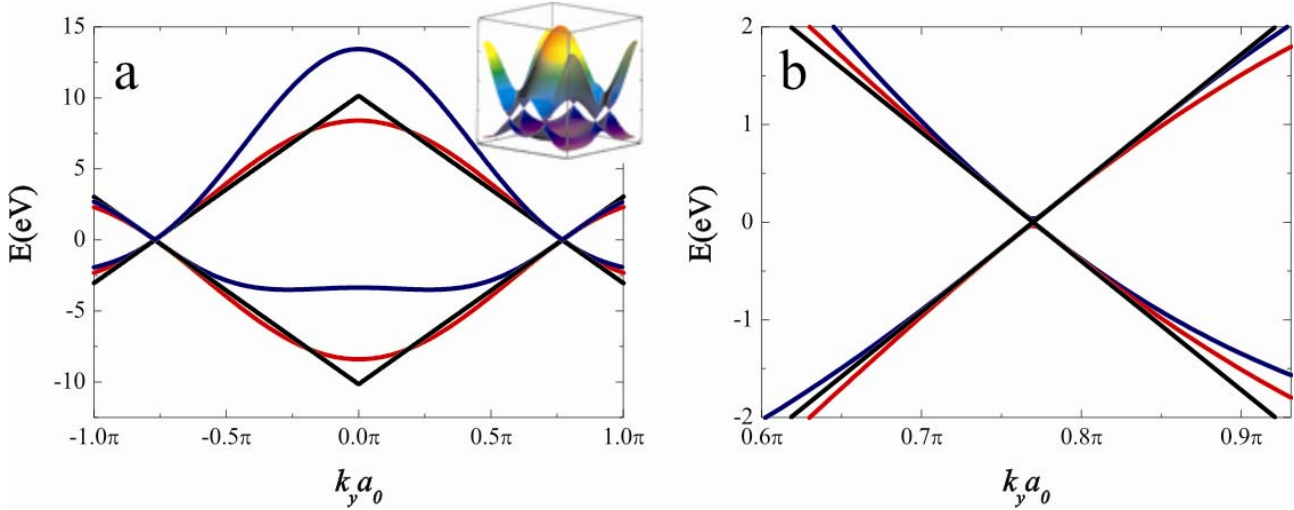
onde  $\beta_y \equiv k_y \mp 2\pi/3a_y$ .

A partir dessa aproximação os autovalores de energia ficam na forma

$$E(k_x, k_y) = \pm \frac{3\alpha_y t}{2} \sqrt{k_x^2 + \beta_y^2}, \quad (1.7)$$

para as regiões próximas aos vales da relação de dispersão. A figura 1.5a mostra gráficos de  $E$  em

função de  $k_y$ , para  $k_x = 0$ , em que comparamos os resultados da equação 1.7 com os da equação 1.5, representadas pelas curvas em preto e em vermelho, respectivamente. Observando a ampliação desse gráfico em torno do ponto K (figura 1.5b), podemos ver que essa aproximação é muito boa, quando considerarmos as regiões onde  $|E| < 1$  eV, que são as regiões interessantes para analisarmos os efeitos de transporte [10,11].



**Figura 1.5:** a - Relação de dispersão de energia do grafeno em função de  $k_y$ , para  $k_x = 0$ , obtidos a partir do formalismo de *Tight-binding*, levando em consideração apenas a interação com primeiros vizinho (em vermelho) e a interação com primeiros e segundos vizinhos (em azul). A aproximação linear está representada em preto. O gráfico de superfície inserido em **a** foi obtido a partir do formalismo de *Tight-binding*, que leva em consideração a interação com primeiros e segundos vizinhos. Em **b**, temos uma ampliação do gráfico **a** em torno do ponto K.

Todos os cálculos demonstrados acima foram feitos levando-se em conta apenas a interação com os primeiros vizinhos e supondo uma base ortonormal. Dessa forma, temos como resultado uma relação de dispersão onde a BV é perfeitamente simétrica a BC. Além disso, temos que, em torno dos pontos K e K' da primeira zona de Brillouin, essa dispersão apresenta-se de forma linear. Contudo, ao considerarmos a interação com segundos vizinhos [3], essa simetria entre as bandas deixa de existir, conforme demonstrado pelo gráfico inserido na figura 1.5a. No entanto, a aproximação linear dada pela equação 1.7 continua sendo muito boa para baixas energias, o que pode ser verificado quando comparamos a relação de dispersão considerando a interação com segundos vizinhos (curva azul) com a equação 1.7 (curva preta) na figura 1.5. O cálculo de utilizando o formalismo de *Tight-binding*, que leva em consideração a interação com primeiros e segundos vizinhos, foi retirado da ref. 3.

Reescrevendo a equação 1.3 utilizando a aproximação obtida na equação 1.6, podemos verificar que

$$H_1 = \frac{3a_0t}{2} \begin{bmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{bmatrix} = v_F \begin{bmatrix} 0 & \hat{n}^T \\ \hat{n} & 0 \end{bmatrix}, \quad (1.8)$$

onde a velocidade de Fermi  $v_F = 3a_0t/2\hbar$ , cuja valor é da ordem de  $10^6$  m/s (na equação 1.8,  $H_1$  foi construído trasladando o vale da relação de dispersão para  $k_x = k_y = 0$ ). Definindo

$$\pi \equiv p_x + tp_y, \quad (1.9)$$

temos que  $H_1$  é um hamiltoniano quirial, e tem a mesma forma que o hamiltoniano 2D de Dirac [26]:

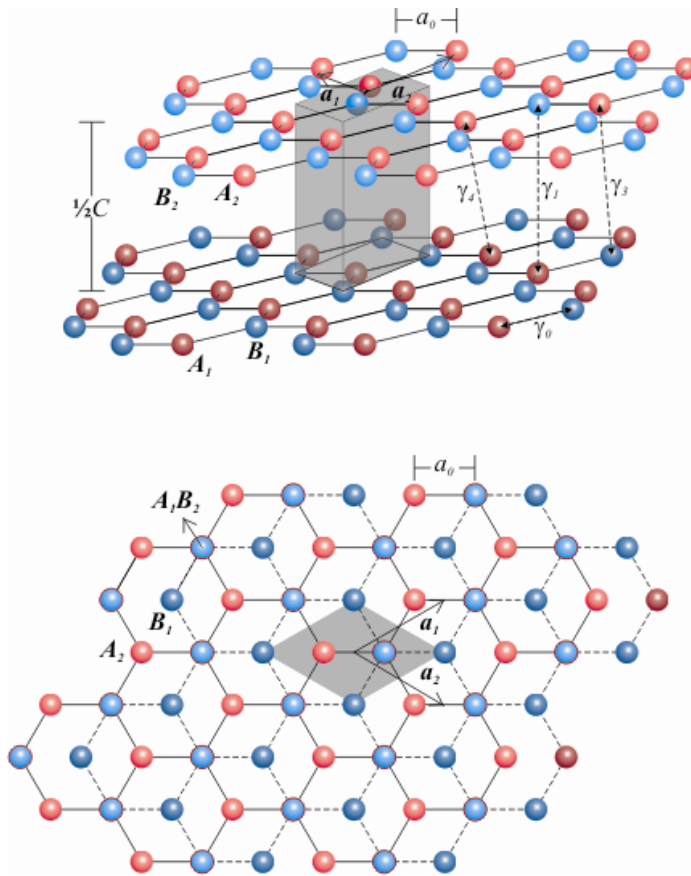
$$H_{\text{Dirac}} = \begin{bmatrix} mv^2 & p_x - tp_y \\ p_x + tp_y & mv^2 \end{bmatrix},$$

fazendo com que a massa,  $m$ , seja igual a zero. Por isso os elétrons e buracos da MCG são chamados de férmions quirais de Dirac sem massa e o ponto onde a BV toca a BC é chamado de ponto de Dirac [10]. A quiralidade do grafeno e da bicamada será discutida na seção 1.3 desse capítulo.

1.2 - Estrutura eletrônica de uma bicamada de grafeno.

## 1.2 - Estrutura de bandas da bicamada grafeno

Assim como a monocamada, a bicamada de grafeno também consiste em um material puramente 2D [12, 27, 28], em que os portadores de carga são quirais. Este material, cuja estrutura cristalina está mostrada na figura 1.6, consiste em duas camadas de grafeno empilhadas de forma que, o sítio  $A_1$  da camada inferior está localizado exatamente abaixo do sítio  $B_2$  da camada superior, a uma distância  $\frac{1}{2}C = 0.34$  nm entre os planos [27]. Esta forma é conhecida como empilhamento AB e não é a única conhecida para a BCG e o grafite. Contudo essa é a forma mais comum encontrada na natureza [28], além de ser o tipo de material que analisaremos nesse trabalho.



**Figura 1.6:** Estrutura cristalina da bicamada de grafeno em perspectiva e vista de cima. Os sítios da subrede A são representados por átomos em vermelho, os sítios da subrede B, por átomos em azul e a célula unitária corresponde à área em cinza. A camada inferior se destaca por tonalidades mais escuras e, na projeção 2D, as ligações estão representadas por linhas tracejadas. A distância interatômica em um plano é  $a_0$  e a distância interplanar é  $\frac{1}{2}C$ . Também estão indicados os vetores primários  $a_1$  e  $a_2$  e os parâmetros,  $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2$  e  $\gamma_4$  associados ao *hopping* entre  $A_1B_1, A_1B_2, B_1A_2$  e  $B_1B_2$  respectivamente.

Um cristal de BCG pode ser reconstruído pela repetição periódica de sua célula unitária, que possui quatro átomos. Os vetores primários, assim como a célula unitária deste material, têm as mesmas dimensões e formas encontradas na MCG. Dessa forma, podemos dizer que a bicamada é representada no espaço

recíproco de forma equivalente ao grafeno, possuindo uma primeira zona de Brillouin hexagonal, com vértices K e K' equivalentes [27] (ver figura 1.2).

O hamiltoniano de *Tight-binding* do grafeno é construído levando-se em consideração as interações entre os diferentes tipos de átomos dessa estrutura [27]: interação entre os átomos em uma mesma camada, cuja energia de *hopping* é  $\gamma_0 \approx 3$  eV, tem o mesmo valor  $t$  obtido para a MCG; a interação  $\gamma_1 \approx 0,4$  eV entre os átomos  $A_1$  e  $B_2$ ; a interação  $\gamma_2 \approx 0,3$  eV entre os átomos  $B_1$  e  $A_2$  e a interação  $\gamma_4 \approx 0,12$  eV, a mais fraca da estrutura, referente ao *hopping* entre os sítios  $A_1$  e  $A_2$ , e entre

$B_1$  e  $B_2$  [27]. As interações entre os demais vizinhos são muito mais fracas que essas e, por isso, não foram consideradas. Nessa aproximação, o hamiltoniano da BCG, escritos na base dos orbitais atômicos  $p_z$  de cada átomo da célula unitária, é dado por [ref. 27]:

$$H_2 = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_0 f & \gamma_1 & \gamma_4 f^{**} \\ \gamma_0 f^* & 0 & \gamma_4 f^* & \gamma_2 f \\ \gamma_1 & \gamma_4 f & 0 & \gamma_0 f^{**} \\ \gamma_4 f & \gamma_2 f^* & \gamma_0 f & 0 \end{bmatrix}, \quad (1.10)$$

onde

$$f = e^{ik_x a_0} + 2e^{ik_x a_0/2} \cos(k_y a_0 \sqrt{3}/2). \quad (1.11)$$

A figura 1.7a mostra um gráfico de superfície da relação de dispersão para a BCG, que contém duas bandas de condução e duas bandas de valência. As formas dessas bandas foram obtidas a partir dos autovalores de  $H_2$ , que foram calculados numericamente. Com os resultados desses cálculos, pode-se verificar que a BC de menor energia toca a BV de maior energia, nos seis pontos K e K' da primeira zona de Brillouin. Dessa forma, podemos dizer que a BCG também é um semicondutor de *gap* nulo. Contudo, o fundo dessas bandas não podem mais ser aproximadas por uma relação de dispersão linear, como no caso do grafeno, ou seja, os portadores de carga na bicamada não podem mais ser considerados como férmions de Dirac relativísticos e a massa desses portadores tem um valor finito, diferente de zero. No caso da bicamada de grafeno, essa dispersão é parabólica, como mostrado no gráfico da figura 1.7b.

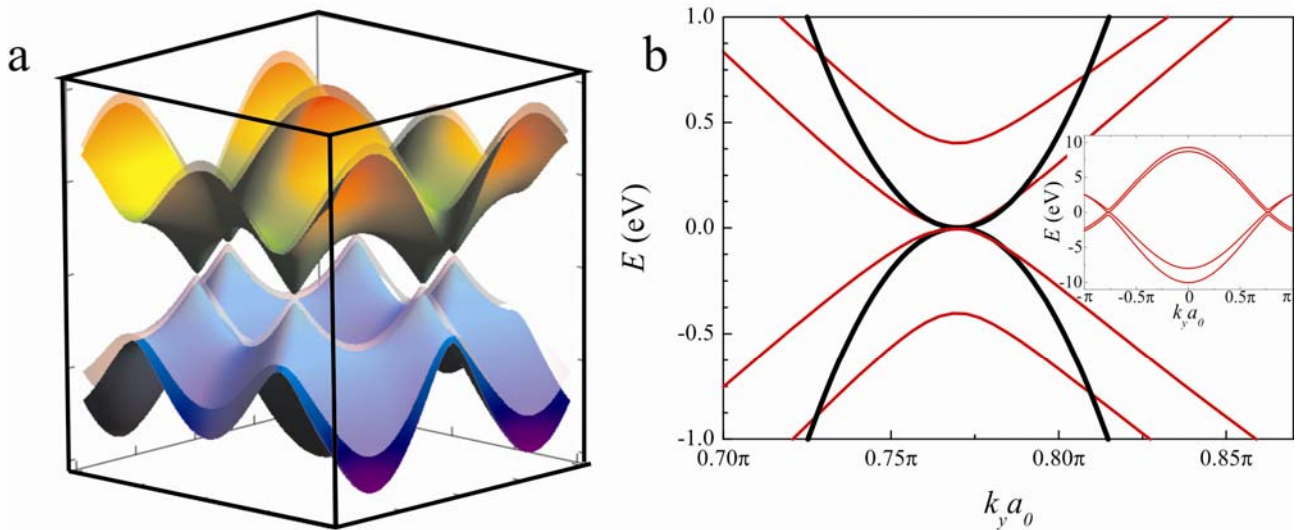


Figura 1.7: **a** - Relação de dispersão de energia para a bicamada de grafeno em função de  $k_x$  e  $k_y$ . **b** - Relação de dispersão em função de  $k_y$ , para  $k_x = 0$ , ampliada na região em torno do ponto K (linha vermelha), obtida a partir do hamiltoniano de *Tight-binding* (eq 1.10). A linha preta corresponde a uma dispersão quadrática. O gráfico da relação de dispersão ao longo de toda primeira zona de Brillouin, quando  $k_x = 0$ , foi inserido em **b**.

Uma boa aproximação do hamiltoniano da bicamada de grafeno em torno dos pontos K e K' foi apresentada por McCann e Fal'ko [28] e consiste em reescrever  $H_2$  na forma de um

hamiltoniano efetivo, em um espaço de duas componentes que descreve o *hopping* apenas entre os sítios  $A_2$  e  $B_1$  do cristal. Dessa forma

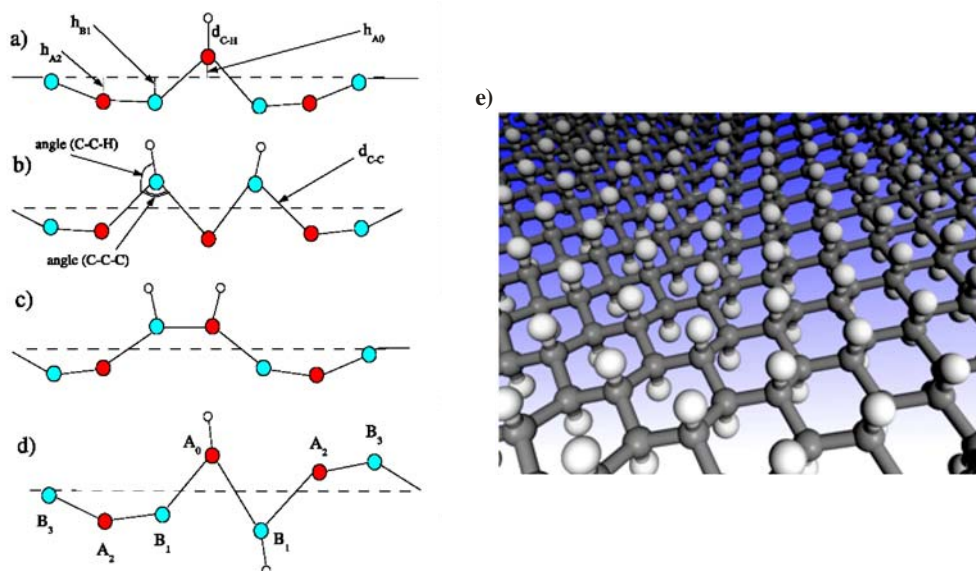
$$H_2 = -\frac{1}{2m} \begin{bmatrix} 0 & \hat{\pi}^{\dagger 2} \\ \hat{\pi}^2 & 0 \end{bmatrix} + \xi v_3 \begin{bmatrix} 0 & \hat{\pi}^{\dagger} \\ \hat{\pi} & 0 \end{bmatrix} + h_a, \quad (1.12)$$

onde  $\hat{\pi} = px + ip_y$ ,  $\xi = +1$  para o auto-estado  $(\Phi(A_2), \Phi(B_1))$  e  $\xi = -1$  para o auto-estado  $(\Phi(B_1), \Phi(A_2))$ . A massa  $m = \gamma_1 / v_F^2$  e  $v_3 = 3/2 a_0 \gamma_3 / \hbar$ . Esse hamiltoniano é suficientemente bom para energias  $|E| < \gamma_1/4$  e considera duas possibilidades de *hopping*: um via acoplamento direto entre os sítios  $A_2$  e  $B_1$  (interação  $\gamma_3$  da fig. 1.6), o outro passando pelos sítios  $A_1$  e  $B_2$ . A segunda parcela da equação 1.12, que descreve o *hopping* via acoplamento direto, é semelhante ao hamiltoniano efetivo da MCG (eq. 1.8), porem este é dominado pelo fator  $\gamma_3$  que é muito menor que o fator  $\gamma_0$ . Por esse motivo, este passa a ser significativo apenas em casos onde o momento das quasipartículas são pequenos. Por isso, para  $\frac{1}{2}\gamma_1(v_3/v_0)^2 < |E| < \frac{1}{4}\gamma_1$ ,  $H_2$  é totalmente dominado pelo termo da primeira parcela da equação 1.12, que é um hamiltoniano quirial, e dá origem a uma dispersão quadrática da forma  $E = \pm p^2 / 2m$  [28]. O termo  $h_a$  desta equação descreve situações que possíveis assimetrias entre as camadas de grafeno podem resultar na abertura de um *gap* [28]. Contudo, esse não é o caso que será considerado nessa tese e, por isso,  $h_a$  foi ignorado. O gráfico da figura 1.7b (linha preta) mostra que essa aproximação parabólica é suficientemente boa para descrever o fundo das bandas de valência e condução, quando comparadas aos resultados obtidos do formalismo *tight-binding* (linha vermelha).

### 1.3 - Hidrogenação do grafeno e o grafano.

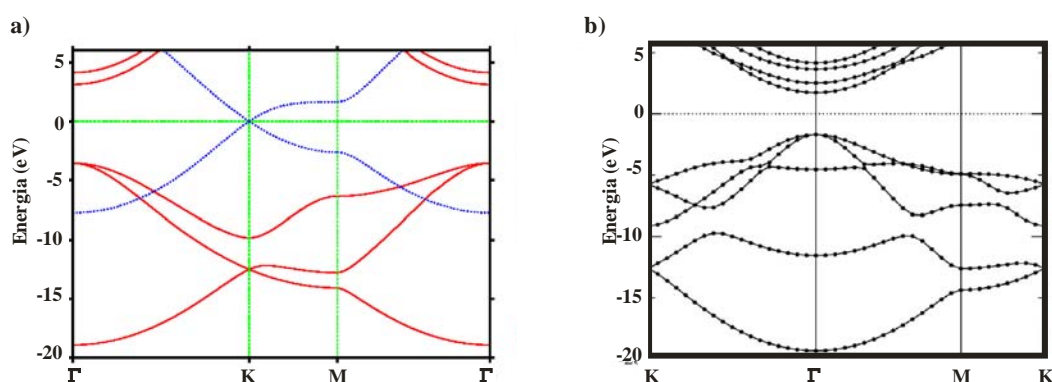
A quimissorção de átomos de hidrogênio já foi estudada em nanotubos de carbono de parede única, com o intuito de se explorar esses materiais como dispositivos capazes de estocar hidrogênio [29,30]. Contudo, diferente do que ocorre nos nanotubos, ambos os lados do grafeno estão igualmente disponíveis para que o hidrogênio seja absorvido. Baseado nisso, estudos recentes mostram a forma mais viável para que essa ligação ocorra, discutindo as mudanças estruturais e eletrônicas ocorridas nesse processo e sugerindo a síntese de um novo material chamado grafano [20,21]. Posteriormente, evidências experimentais dessa quimissorção de hidrogênio pelo grafeno e da existência do grafano foram apresentadas. Ryu *et al* (2007) hidrogenaram amostras de MCG e BCG cobrindo-as com um filme de hidrogênio-silsesquioxano e expondo-as a um feixe de elétrons. Após a hidrogenação, essas amostras foram submetidas a um tratamento térmico, o que as reduziram ao seu estado original. Durante cada etapa desse trabalho, os cristais de MCG e BCG foram caracterizados por espectroscopia Raman. [22]. Paralelamente Elias *et al* (2008) mostrou que o processo de hidrogenação também é possível por meio da exposição de amostras de grafeno a um plasma frio de hidrogênio. [23]. Ambos os trabalhos são evidências da possibilidade de síntese do grafano a partir do grafeno e do processo inverso, em que o grafeno é recuperado.

O mecanismo de hidrogenação apresentado por Boukhvalov *et al* [21] parte do princípio que um átomo de hidrogênio se liga a um átomo de carbono do grafeno, sendo necessário que este rompa a sua ligação tipo  $\pi$ , hibridizando-se na forma  $sp^3$ . Nesse processo, os átomos de carbono que se ligam aos átomos de hidrogênio deslocam-se na direção perpendicular ao plano do grafeno. Na figura 1.9a-d, estão mostradas quatro configurações possíveis para esse tipo de hidrogenação, envolvendo um ou dois átomos de hidrogênio. Cálculos baseados no formalismo da teoria do funcional da densidade realizados da ref. 21, nesses tipos de estruturas mostram que a primeira e a segunda configurações são as menos prováveis de acontecer, sendo necessário 1,4 eV para que a hidrogenação ocorra. A configuração representada na figura 1.9c requer menor energia, 0,91 eV, mas esse valor ainda é maior que a energia de 0,54 eV necessária para a configuração mostrada na figura 1.9d. Nesta última, a distância entre os átomos de carbono hibridizados deixa de ser 0,142 nm, como no grafeno, e passa a ser 0,151 nm, que é aproximadamente a distância interatômica no diamante.



**Figura 1.9:** Resultado dos cálculos obtidos por Boukhvalov *et al* [21], mostrando as mudanças estruturais ocorridas no processo de hidrogenação do grafeno com um átomo (a) e dois átomos (b-d) de hidrogênio. Em e temos um esboço do cristal de grafeno. As esferas brancas representam os átomos de hidrogênio [20].

Dessa forma, podemos inferir que, no caso da hidrogenação completa de uma superfície de grafeno, a forma preferencial seria a repetição periódica de estrutura semelhante à da figura 1.9d, em que os átomos de H se ligam alternadamente em cada lado superfície, nos sítios A e B do grafeno. A essa estrutura, foi dado o nome de grafano [20], que também é uma estrutura 2D do tipo favo-de-mel. Porém, nesse caso, os átomos de C são hibridizados na forma  $sp^3$  e, por não possuírem mais os orbitais  $\pi$ , esse material apresenta um *gap* direto muito largo, de aproximadamente 3,5 eV, localizado no ponto  $\Gamma$ , semelhante ao que acontece com o diamante [20]. A figura 1.10 amostra que a estrutura de bandas do grafano possui três bandas (em vermelho), formadas a partir das ligações  $\sigma$  dessa estrutura, e que o máximo da BV (mínimo da BC), está localizado no ponto  $\Gamma$ . Isso nos dá uma boa idéia do que ocorrerá no caso do grafano, em que a banda referente à ligação  $\pi$  (em azul) não mais existe. Assim, no grafano, as quatro ligações  $\sigma$  dão origem à relação de dispersão mostrada na figura 1.10b, que é de um semiconductor de *gap* largo



**Figura 1.10:** a - Diagrama de dispersão do grafeno (ref. 21), mostrando as bandas  $\sigma$  (vermelho) e as bandas  $\pi$  (azul). b - Diagrama de dispersão para o grafano, apresentado por Boukhvalov *et al* [20].

Outros parâmetros interessantes obtidos a partir desses cálculos estão relacionados a A mudança da distância entre os átomos de carbono, que passa a ser 0.153 nm e os deslocamentos ao longo de  $z$  serão importantes para a caracterização de TEM dessa hidrogenação [23]. Além disso, foi calculado que a energia necessária para se formar o grafano a partir do grafeno é relativamente muito baixa,  $\sim 0.53$  eV por átomo. Depois de formado o grafano, a energia de ligação C-C permanece bem alta ( $\sim 6,56$  eV por átomo), enquanto a energia necessária para se retirar um átomo de hidrogênio é relativamente baixa, estimada em 0,42 eV por átomo. Com esses parâmetros vemos que a energia necessária para se obter o grafano é relativamente baixa, assim como a energia necessária para reduzi-lo a grafeno. Mesmo assim, esse material é suficientemente forte para manter suas características estruturais e permanecer estável à temperatura ambiente. Com isso, Sofu e. Chaudhari concluíram que o grafeno pode ser considerado um forte candidato para construção de um dispositivo de armazenamento de hidrogênio [20].

## 1.4 – Referências do capítulo 1

---

- 1 - R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, Pag. 4-28 (1998).
- 2 - A. K. Geim, K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. Nat. Mater. **6**, 183-191 (2007).
- 3 - A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim. *The electronic properties of graphene*. Rev. Mod. Phys. **81**, 109-162 (2009).
- 4 - P. R. Wallace. *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev. **71**, 622-634 (1947).
- 5 - H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley. *C<sup>60</sup>: Buckminsterfullerene*. Nature **318**, 162–163 (1985).
- 6 - S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature **354**, 56–58 (1991).
- 7 - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **306**, 666-669 (2004).
- 8 - K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. *Two-dimensional atomic crystal*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 10451 (2005).
- 9 - P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim. *Making graphene visible*. Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2007).
- 10 - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature **438**, 197-200 (2005).
- 11 - Y. Zhang, Y. Tan, H. L. Stormer, P. Kim. *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature **438**, 201-204 (2005).
- 12 - K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A. K. Geim. *Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene*. Nat. Phys. **2**, 177-180 (2006).
- 13 - M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov & A.K. Geim. *Chiral Tunnelling and the Klein Paradox in Graphene*. Nat. Phys. **2**, 620-625 (2006).
- 14 - L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov & A. K. Geim. *Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots*. Science **320**, 356-358 (2008).
- 15 - M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair & A. K. Geim. *Free-Standing Graphene at Atomic Resolution*. Nat. Nanotech **3**, 676-681 (2008).
- 16 - J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo, L. M. K. Vandersypen. *Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices*. Nat. Mater. **7**, 151 - 157 (2007).

- 
- 17 - F. Schedin, A.K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson & K.S. Novoselov. *Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene*. Nat. Mater. **6**, 652-655 (2007).
- 18 - P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Graphene-Based Liquid Crystal Device*. Nano Lett. **8**, 1704–1708 (2008).
- 19 - C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern. *Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets*. Nano Lett. **7**, 3499-3503 (2007).
- 20 - J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber. *Graphane: A two-dimensional hydrocarbon*. Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- 21 - D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein. *Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations*. Phys. Rev. B **77**, 035427 (2008).
- 22 - S. Ryu, M. Y. Han, J. Maultzsch, T. F. Heinz, P. Kim, M. L. Steigerwald, L. E. Brus. *Reversible basal plane hydrogenation of graphene*. Nano Lett. **8**, 4597–4602 (2008).
- 23 - D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane*. Science **323**, 610-613 (2009).
- 24 - S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer*. Phys. Rev. Lett. **100**, 016602 (2008).
- 25 - S. Datta. *Quantum transport: atom to transistor*. Cambridge University Press. Pag. 113-142 (2006).
- 26 - P. A. M. Dirac. *The Quantum Theory of the Electron*. Proc. R. Soc. Lond. A **117**, 610-624 (1928).
- 27 - B. Partoens, F. M. Peeters. *From graphene to graphite: Electronic structure around the K point*. Phys. Rev. B **74**, 075404 (2006).
- 28 - E. McCann and V. I. Fal'ko, *Landau-level degeneracy and quantum Hall effect in a graphite bilayer*. Phys. Rev. Lett. **96**, 086805 (2006).
- 29 - J. Li, T. Furuta, H. Goto, T. Ohashi, Y. Fujiwara, S. Yip. *Theoretical evaluation of hydrogen storage capacity in pure carbon nanostructures*. J. Chem. Phys. **119**, 2376-2385 (2003).
- 30 - S. M. Lee, K. H. An, Y. H. Lee, G. Seifert, T. Frauenheim. *A hydrogen storage mechanism in single-walled carbon nanotubes*. J. Am. Chem. Soc. **123**, 5059-5063 (2001).

## Capítulo 2 – Amostras

Existem diferentes técnicas que possibilitam a obtenção de filmes ultrafinos de grafite e grafeno. A mais antiga delas, consiste no crescimento epitaxial de amostras de camada única de grafeno, sobre uma superfície metálica, a partir da decomposição catalítica de hidrocarbonetos e óxido de carbono [1]. Com a evolução desse procedimento, amostras de área consideravelmente grande— aproximadamente 20x20 mm de área — com 1 a 12 monocamadas atômicas, têm sido caracterizadas por diferentes técnicas de análise de superfície [2].

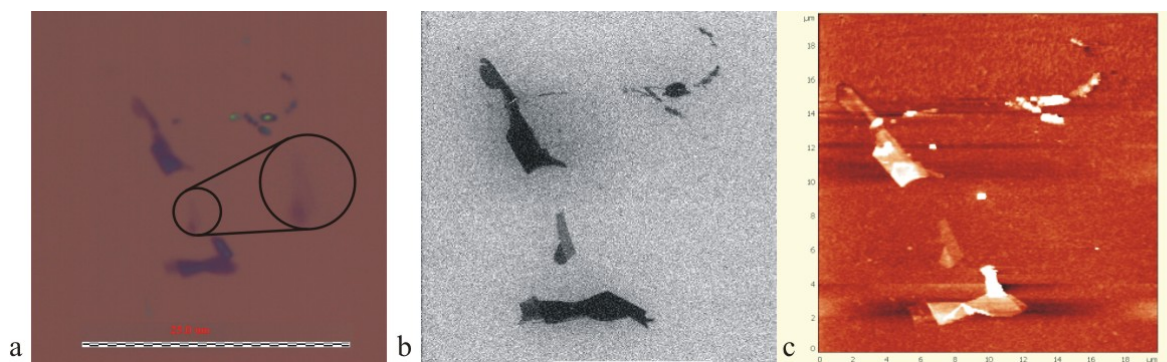
Outra técnica relativamente antiga consiste no crescimento epitaxial de filmes de grafeno, a partir do aquecimento de substratos cristalinos de carbeto de silício (SiC) em ambiente de ultra-alto vácuo [3,4]. Nesta técnica, o número de camadas crescidas depende da temperatura e do tempo aplicados durante o processo de crescimento. Além disso, a qualidade das amostras é fortemente influenciada pela terminação do substrato de SiC utilizado. Ou seja, substratos cuja superfície é terminada em C, produzem amostras contendo poucas camadas de grafeno com baixa mobilidade, enquanto os terminados em Si produzem filme de multicamadas, apresentando mobilidades mais altas [4]. Essas amostras podem cobrir regiões muito extensas de um substrato, contudo esta cobertura não é uniforme e, aparentemente, as primeiras camadas crescidas ficam fortemente ligadas ao SiC, de forma que não mais apresentam uma banda  $\pi$ , apresentando, assim, baixa condutividade. [5].

Além das técnicas de crescimento, o grafeno também pode ser obtido a partir da esfoliação do grafite, que pode ser feita a partir de processos químicos [6] e ou mecânicos [7]. Aparentemente, a técnica de esfoliação química é a forma mais eficiente e de baixo custo de se produzir filmes ultrafinos de grafite em larga escala. Essa técnica nos permite obter amostras de grafeno dispersas em meio líquido, que podem ser depositadas sobre um substrato. Após a secagem do meio dispersivo, amostras contendo uma, ou poucas camadas de grafeno são localizadas nessa superfície, contudo, geralmente essas amostras são muito pequenas para a fabricação de dispositivos, por isso, essa técnica não tem sido utilizada para produção de amostras isoladas. Por outro lado, quando a solução de dispersão é muito densa, as amostras obtidas sobre o substrato após a secagem podem produzir um filme policristalino de grafeno, ideal para a construção de eletrodos transparentes para dispositivos optoeletrônicos (*e. g.* células fotovoltaicas e telas de cristal líquido) [7].

Nossas primeiras tentativas de se obter amostras consistiam em um método de esfoliação mecânica de um cristal de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), onde os flocos obtidos eram dispersos em suspensão de acetona. Este método foi descrito por Novoselov *et al*, em

2004, no artigo original de filme ultrafinos de grafite [17], mas, devido à complexidade do método e a carência de bons resultados, fomos forçados a buscar novos métodos.

Nossa primeira amostra de MCG foi obtida pressionando um cristal de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), sobre a superfície limpa de um substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, com 300 nm de óxido. A figura 2.1a mostra uma imagem de microscopia óptica dessa amostra, que é muito pequena quando comparada com as amostras que temos obtido atualmente. O baixo contraste da imagem dessa amostra é consequência de seu tamanho reduzido. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de microscopia de força atômica revelaram (fig 2.1b-c), com maior resolução, a forma desse floco.



**Figura 2.1:** Imagens de microscopia óptica (a), microscopia eletrônica de varredura (b) e microscopia força atômica (c) da primeira amostras de MCG obtida no Departamento de Física da UFMG.

A técnica de obtenção de amostras, que temos utilizado atualmente, é conhecida como clivagem micromecânica [8]. Com esse processo, filmes de grafeno com áreas de aproximadamente 50x50 µm são frequentemente obtidos. Contudo essas amostras podem ser ainda maiores, como a mostrada na figura 2.2 que apresenta mais de 100 µm de lado. Além de ser uma técnica de baixo custo, essa é a mais simples quando comparada às técnicas anteriores, pois demanda um instrumental menos sofisticado e não utiliza processos químicos para esfoliação do grafite. Devido ao tamanho das amostras obtidas e à facilidade do processo, essa técnica tem sido a mais utilizada para construção de dispositivos.

Os detalhes quanto à fabricação dessas amostras, como a limpeza adequada do substrato e, principalmente, o grafite adequado para o processo de esfoliação, só se tornaram conhecidos após uma interação com o Prof. A. Geim da Universidade de Manchester. Após isso, os substratos passaram a ser submetidos a um plasma de oxigênio antes da deposição e as amostras passaram a ser produzidas pelo método de clivagem micromecânica descrito na seção 2.1, substituindo o HOPG pelo grafite natural extraído de mina. Este grafite nos foi fornecido pela companhia Nacional de Grafite. Em seguida, bastou que adquiríssemos experiência, para que a produção de flocos com grandes áreas passasse a ser rotineira em nosso trabalho. Dessa forma, os primeiros resultados obtidos em amostras produzidas pela UFMG foram publicados em 2007 por Mafra *et al* [9] em

amostras de monocamada de grafeno (MCG) e Malard *et al*, em 2007 [10] em amostras de bicamada de grafeno (BCG). Posteriormente, outra publicação, envolvendo espectroscopia Raman amostras de BCG com contatos elétricos, foi apresentada por Malard *et al* [11] e esses trabalhos foram realizados em colaboração com o grupo de espectroscopia Raman, do nosso departamento.

Neste capítulo, descreveremos o método de clivagem micromecânica e o processo de localização e identificação dos filmes de grafeno obtidos. Em seguida, apresentaremos os métodos que utilizamos para fabricar dispositivos eletrônicos e membranas suspensas. Por fim, discutiremos brevemente sobre as técnicas de caracterização dos filmes por espectroscopia Raman e por microscopia eletrônica de transmissão. Resultados referentes a essas técnicas serão utilizados para a caracterização do processo de hidrogenação do grafeno e esses resultados serão apresentados no capítulo 4.



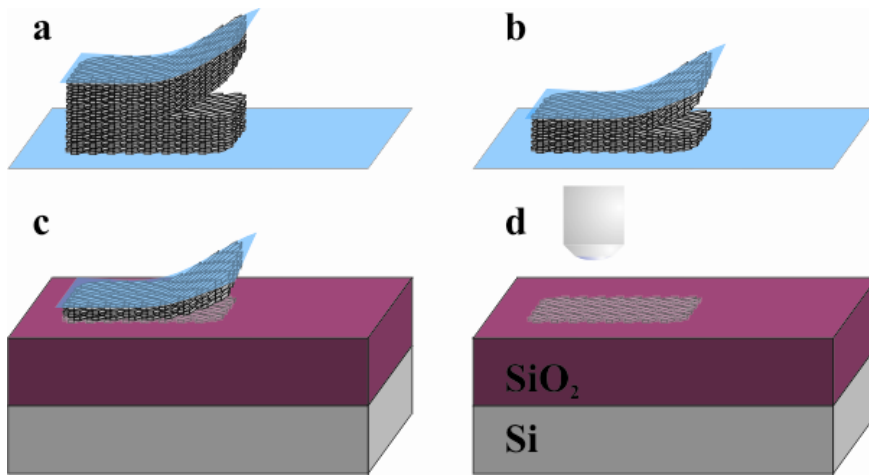
**Figura 2.2:** Imagem de microscopia óptica de uma amostra de uma camada única de grafeno, depositada sobre um substrato de Si/SiO<sub>2</sub>. Essa amostra foi obtida pelo processo de clivagem micromecânica, no Departamento de Física da UFMG.

## 2.1 – Clivagem micromecânica e identificação das amostras por microscopia óptica.

Descrições teóricas quanto à estrutura de eletrônica do grafeno são conhecidas desde 1947 [12]. No entanto, amostras isoladas com uma única camada atômica desse material só foram apresentadas na literatura recentemente [8]. A dificuldade de se conseguir amostras bidimensionais pode ser atribuída ao fato de que tais estruturas apresentam grandes instabilidades termodinâmicas, de forma que as flutuações térmicas que essas estruturas cristalinas apresentam em temperaturas relativamente baixas, induzem deslocamentos de seus átomos, que são comparáveis as duas distâncias interatômicas. Assim, a temperatura de fusão em estruturas 2D decresce significativamente à medida que diminuimos o número de camadas monoatômicas dessas estruturas [13]. Por esse motivo, estruturas 2D eram previamente obtidas apenas a partir do crescimento epitaxial sobre outras estruturas 3D.

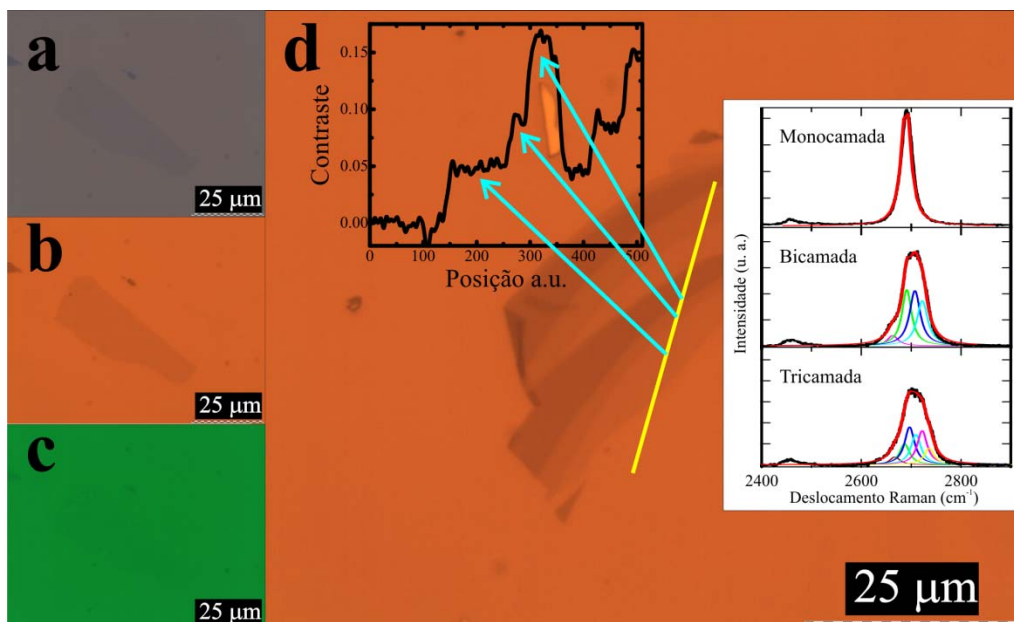
Como vimos anteriormente no capítulo 1, o grafeno é um cristal 2D cujas ligações interatômicas são as mais fortes dentre os sólidos conhecidos. Também mencionamos que o grafite pode ser entendido como formado por camadas de grafeno cujos planos são ligados por interações do tipo Van der Waals, que são bem mais fracas que as ligações no plano. Baseando-se nisso, Novoselov *et al* desenvolveram o método de clivagem micromecânica que consiste na clivagem da camada superior de um cristal de grafite, que, em seguida, é transferida para a superfície de outro sólido [8]. Esta técnica é bem simples e pode ser aplicada a outros materiais (i.e. BN, MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>), que, como o grafite, consiste em cristais 2D naturalmente empilhados sob a ação de forças de Van der Waals [8].

As amostras utilizadas nesse trabalho foram obtidas a partir desse processo de clivagem micromecânica e a maioria foi depositada sobre um substrato de silício oxidado, Si/SiO<sub>2</sub>, cuja espessura da camada de óxido é de 300 nm. A figura 2.3 ilustra essa técnica; um pedaço de grafite natural é clivado utilizando fitas adesivas (fig. 2.3a). Esse processo é repetido várias vezes, a fim de se obter finas camadas sobre a fita (fig. 2.3b). Quando estão bem finos, os flocos de grafite são transparentes, indicando o momento adequado para serem transferidos para o substrato, previamente limpo por um processo padrão de limpeza. A fita é colada e pressionada sobre a superfície do substrato. Forças de van der Waals, semelhantes às interações interplanares, promovem a interação entre superfície de SiO<sub>2</sub> e os flocos, de forma que, ao retirarmos a fita do substrato (fig. 2.3c), o grafite pode ser clivado mais uma vez, deixando filmes ultrafinos depositados sobre o substrato e, eventualmente, alguns deles são de grafeno (fig. 2.3d).



**Figura 2.3:** Processo de clivagem micromecânica. Um floco espesso de grafite é clivado em **a** e afinado por múltiplas clivagens em **b**, utilizando uma fita adesiva. A última clivagem ocorre sobre o substrato em **c**, deixando uma amostra ultrafina de grafite sobre sua superfície (**d**).

A localização dessas amostras é feita utilizando-se um microscópio óptico. A exemplo da figura 2.4a, em imagens de microscopia óptica, utilizando luz branca, os flocos de MCG apresentam um bom contraste em relação ao substrato e, devido ao tamanho dessas amostras, imagens de microscopia eletrônica de varredura, como a apresentada na figura 2.1b, que anteriormente eram utilizadas para melhorar o contraste desses flocos, tornaram-se completamente desnecessárias. O contraste das imagens de microscopia óptica pode ser melhorado ou piorado quando essas imagens são a uma iluminação monocromática, o que pode ser verificado nas imagens obtidas por iluminação alaranjada (fig 2.4a) ou verde (fig 2.4c).



**Figura 2.4:** Imagens de microscopia óptica de um MCG depositado sobre a superfície de um substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, com 300 nm de óxido. Em **a** foi utilizado um filtro alaranjado, em **b** temos a exposição de luz branca e em **c** a o filtro era verde. Na figura d temos uma amostra com uma, duas e três monocamadas atômicas. A análise de contraste, ao longo do perfil traçado pela linha amarela, foi inserida a esquerda. A confirmação via espectroscopia Raman, medida pro Malard e Mafra, do Departamento de Física da UFMG foi inserida a direita. A barra de escala nas quatro imagens tem o tamanho de 25  $\mu\text{m}$ .

Além disso, uma análise desse contraste pode nos dar uma estimativa do número de camadas que nossa amostra apresenta. A amostra da figura 2.4d apresenta flocos contendo três espessuras diferentes. Utilizando software de análise de imagens, medimos as intensidades luminosas de cada pixel dessa imagem e estimamos o contraste fazendo  $C = (I_0 - I)/I_0$ , onde  $I_0$  é a intensidade medida no substrato. Um gráfico do contraste medido ao longo da linha amarela da figura 2.4d, mostra que, o aumento do número de camadas das amostras representa um aumento discreto de ~5% do contraste medido (inserido a esquerda da fig 2.4d). Dessa forma, concluímos que, cada uma das tonalidades obtidas nessa imagem são referentes a uma, duas e três monocamadas atômicas de grafeno, o que foi confirmado a pelos espectros de espalhamento Raman, inseridos a direita da figura 2.4d [14,15]. Detalhes quanto à interpretação da espectroscopia Raman serão apresentados na seção 2.3.

O motivo pelo qual podemos enxergar uma única camada atômica, depositada sobre esse substrato padrão, pode ser entendido quando utilizando o modelo sugerido por Blake *et al* [16], que foi baseado na lei de Fresnel. Nesse caso, devemos considerar um feixe de luz de comprimento de onda  $\lambda$ , que incide sobre a superfície da amostra com incidência normal. O feixe propaga pelo grafeno, cujo índice de refração  $n_1 = 2.6 - 1.3i$  e a espessura é  $d_1 = 0.34$  nm. Em seguida, o mesmo feixe tem que propagar por uma camada de SiO<sub>2</sub>, onde  $n_2 = 1.47$ , até ser refletido pela camada de Si, cujo  $n_3 = 5.6 - 0.4i$  (para simplificação dos cálculos, não consideramos a variação de  $n_i$  com  $\lambda$ ). Em outras palavras, nesse sistema, que fora ilustrado pela figura 2.3d, o feixe de luz se propaga por quatro meios diferentes, passando por três interfaces, o que resulta em uma diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos pelo substrato e pelo grafeno. Com isso, a intensidade da luz refletida, obtida na ref. 16, tem a forma:

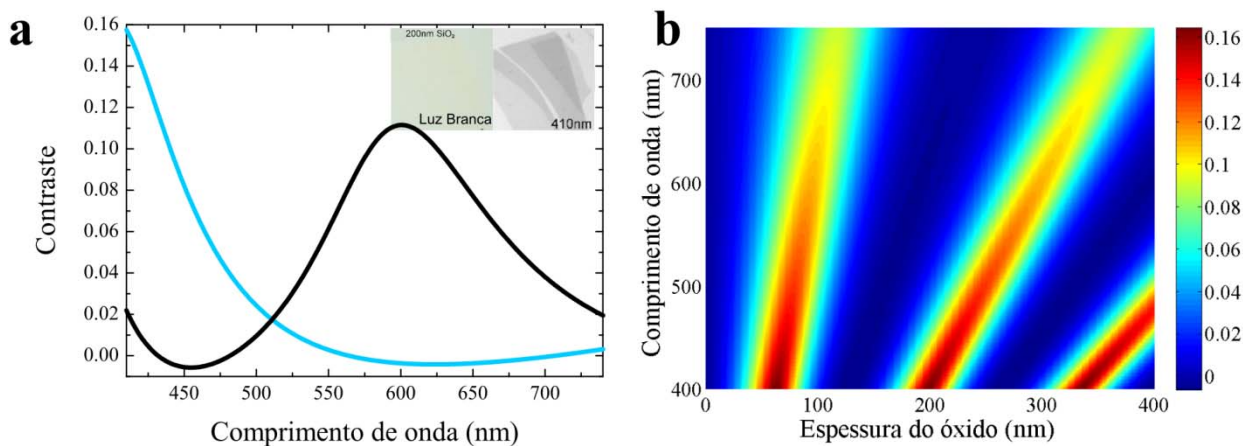
$$I = \left[ \frac{r_1 e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_4 n_2 n_3 e^{i(\phi_1 - \phi_2)}}{e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_1 n_2 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 n_3 e^{i(\phi_1 - \phi_2)}} \right]^2, \quad (2.1)$$

onde

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \text{ e } r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3}$$

são termos relativos aos índices de refração de cada meio e  $\phi_i = 2\pi n_i d_i / \lambda$  é a mudança de fase que ocorrem devido às mudanças nos caminhos ópticos. O índice de refração do ar é  $n_0 = 1$  e a espessura da camada de óxido é inserida na equação pelo parâmetro  $d_2$ . Estimando as intensidades medidas em uma amostra de MCG e no substrato, podemos estimar o contraste obtido pelas imagens de microscopia. A curva preta da figura 2.5a apresenta um gráfico de  $C$  em função de  $\lambda$  de um floco de MCG, que foi depositado sobre um substrato de Si/SiO<sub>2</sub> cuja espessura de óxido é de

300 nm. Neste gráfico vemos que, amostras de MCG apresentam um contraste diferente de zero, para quase todos os comprimentos de onda do espectro visível, sendo que o máximo de contraste acontece quando  $\lambda \approx 600$  nm. Por isso que as amostras depositadas sobre esse tipo de substrato são visíveis sobre iluminação branca seu contraste é realçado quando utilizamos o filtro alaranjado.



**Figura 2.5:** Contraste em função do comprimento de onda. No gráfico **a**, a linha preta mostra o contraste sob um substrato de 300 nm e a azul, sob um substrato de 200 nm. Inserido em **a** temos as imagens de um floco de grafeno depositado sobre um substrato de 200 nm, iluminado por luz branca (à esquerda) e por uma luz cujo  $\lambda = 410$  nm. Estas imagens foram retiradas da ref. 16. O mapa da figura **b** mostra o contraste obtido para diferentes espessuras de óxido e diferentes comprimentos de onda.

Contudo, mudanças na espessura e material do substrato podem afetar fortemente a visibilidade das amostras sobre ele. Na ref. 17, os autores dizem que se a camada de óxido fosse de 315 nm, os flocos de grafeno seriam praticamente invisíveis quando iluminadas com luz branca. O mesmo ocorre em uma amostra depositada sobre um substrato de 200 nm de SiO<sub>2</sub> da ref. 16, que, para ser visualizada, foi necessário que a amostras fosse iluminada com luz azul (imagens dessa amostra foram inseridas na figura 2.5a, cuja linha azul mostra uma expectativa teórica do contraste obtido em uma amostra depositada sobre um substrato de 200 nm de camada oxidada). Com isso, Blake *et al* concluíram que o grafeno pode ser depositado sobre diversos tipos de substratos diferentes, com várias espessuras diferentes, sem que as amostras se tornem impossíveis de serem localizadas [16]. O mapa da figura 2.5b indica quais os filtros de luz são os mais indicados para a localização de amostras em substratos de SiO<sub>2</sub>, de diferentes espessuras. No caso de mudanças dos materiais que compõem esse substrato, o mapa da figura 2.5b pode ser recalculado modificando-se os índices de refração adequadamente. Esse fato é importante, pois, algumas amostras utilizadas nesse trabalho, foram depositadas sobre um substrato de Si, coberto por PMMA. Nesta tese, amostras depositadas sobre PMMA foram utilizadas na produção de membranas suspensas [18] e para fazer dispositivos elétricos, onde foi analisada a influência do substrato nas propriedades de transporte do grafeno [19].

Obviamente este método é só uma estimativa no processo de identificação das amostras e não pode ser considerado um método de caracterização confiável. O contraste medido pode variar em diferentes equipamentos, de forma que o tipo de iluminação, a intensidade luminosa da luz incidente, o equipamento de aquisição de imagens, dentre outros fatores modificam o valor dessa medida. Mesmo assim, o baixo custo e a agilidade da técnica já justificam a utilização do mesmo. Contrapondo as técnicas mais modernas como a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia de força atômica, além de serem extremamente lentas, falham fortemente no processo de identificação das amostras [16,17]. A primeira (*i. e.* fig 2.1b) não nos dá uma noção de profundidade e as imagens não apresentam diferenças significantes de contraste à medida que o número de camadas é aumentado. A microscopia de força atômica, de onde se pode obter uma medida de espessura, apresenta falhas durante esse processo. Provavelmente isso ocorre por causa de uma diferença entre a interação que a ponta tem com o substrato e com o grafeno. Por isso, medidas de microscopia de força atômica, feitas em modo contato, tem como resultado que os degraus entre o SiO<sub>2</sub> e a MCG são da ordem de 1 nm, enquanto o degraus medidos entre a MCG e a BCG são da ordem 0.34 nm (*i. e.* na fig 2.1c o degrau medido entre o MCG e substrato era de 0.9 nm). Além disso, tais medidas podem danificar o grafeno, devido o arrasto da ponta. Medidas em modo intermitente evitariam os estragos às amostras, mas seus resultados das medidas dos degraus são ainda piores.

Os processos de caracterização confiáveis, como a espectroscopia Raman [14], a microscopia eletrônica de transmissão [20,21] e o magnetotransporte [22,23,24] são mais lentos e, muitas vezes, são destrutivos. Por isso a estimativa prévia obtida pela microscopia óptica não é dispensada. Além disso, de acordo com nossa experiência, 100% dessas estimativas são corroboradas pelas caracterizações precisas que fizemos.

## **2.2 – Processamento de dispositivos eletrônicos com base em grafeno e membranas de grafeno suspensas**

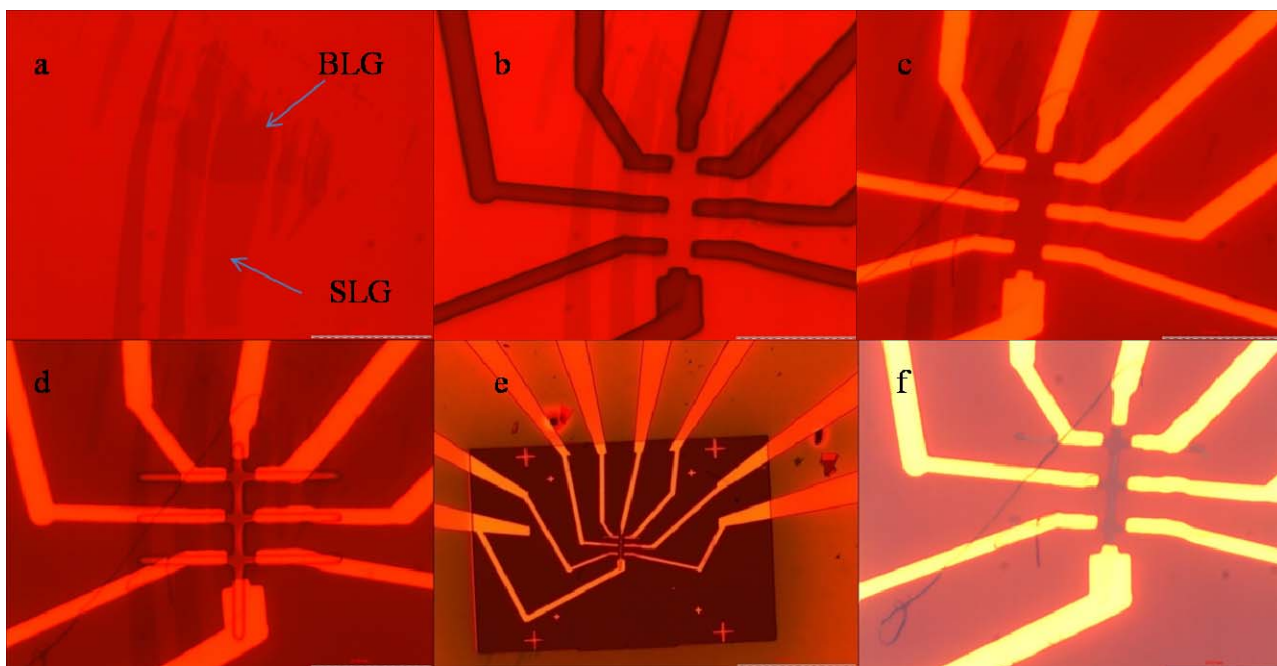
Após serem obtidas e identificadas, as amostras de grafeno precisam ser processadas na forma de dispositivos que irão viabilizar os processos de caracterização. Em nosso trabalho, essas amostras foram processadas na forma de transistores do tipo ponte Hall, para fazer caracterizações por transporte e magnetotransporte. Também foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão, requerendo que parte dessas amostras fosse processadas na forma de membranas suspensas. Nessa seção serão apresentados os métodos que viabilizam a produção de tais dispositivos.

### **Dispostivos do tipo ponte Hall**

Começaremos descrevendo o processo para se fazer dispositivos do tipo ponte Hall que utilizamos no Departamento de Física da UFMG, por meio de fotolitografia por escrita a laser. As imagens mostradas na figura 2.6 ilustram bem esse processo e servem como roteiro explicativo do mesmo. Primeiramente, a amostra produzida por clivagem micromecânica sobre um substrato de Si com camada de SiO<sub>2</sub> de 300 nm de espessura é identificada segundo a análise de contraste, conforme descrito na seção anterior (fig 2.6a). Essa amostra é coberta por uma resina fotossensível e montada sobre o porta amostras do equipamento de fotolitografia chamado de *LaserWriter*. Nesse equipamento, um feixe de *laser*, cujo comprimento de onda é de 407 nm, é ligado e desligado enquanto o porta-amostra se desloca. Um computador ligado a máquina controla esse deslocamento e o laser, de acordo com o padrão que se deseja desenhar e dessa forma, a resina fotossensível é sensibilizada. Após essa exposição à luz, a área que foi sensibilizada torna-se solúvel em um solvente específico, chamado de revelador, e é removida. A figura 2.6b, mostra o resultado obtido após essa etapa. Nas áreas reveladas serão, posteriormente, depositados os contatos elétricos, e as demais áreas ficam protegidas.

A etapa seguinte consiste na deposição térmica de um filme de cromo de 5 nm e, em seguida, um filme de ouro de 50 nm de espessura. O cromo atua como adesivo para o filme de ouro, que, por sua vez, é responsável por fazer contatos elétricos de baixa resistividade. Estes metais são evaporados em ambiente de alto vácuo e depositam-se sobre toda a superfície da amostra. Em seguida, a amostra é mergulhada em um solvente aquecido e a fotoresina não sensibilizada é removida, levando consigo o metal depositado sobre ela, enquanto o metal depositado nas áreas

expostas permanece. Esse processo é conhecido por *lift-off*, e seu resultado está mostrado na figura 2.6c.



**Figura 2.6:** Imagens de microscopia óptica que ilustram o processo de fotolitografia por escrita a laser. **a** – imagem da amostra a ser processada. **b** – revelação do padrão de contatos elétricos. **c** – contatos elétricos depositados sobre a amostra. **d** – revelação do padrão de corrosão ampliada na região da amostra. **e** – imagem menos ampliada da revelação do padrão de corrosão. **f** – finalização do processo. A amostra foi submetida ao plasma de corrosão e o fotoresiste foi removido.

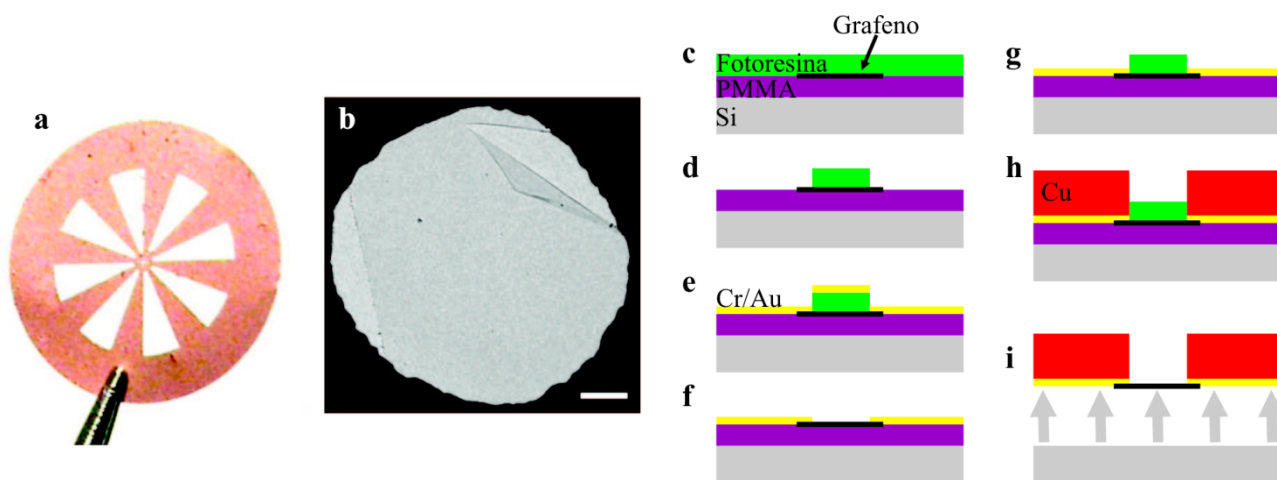
Após esse procedimento, segue-se uma etapa de corrosão para determinar a forma e a área do dispositivo na geometria apropriada, além de limpar a superfície da amostras removendo os demais flocos que podem estar causando curtos-circuitos indesejados no dispositivo. Nessa etapa, o feixe de laser sensibiliza uma área em forma de ponte Hall sobre a amostra, previamente coberta pela resina fotossensível. Após a revelação (fig 2.6d-e), a região sobre a amostra fica protegida pela resina, enquanto as demais regiões ficam expostas. Quando submetido a um plasma de oxigênio de baixa pressão, o grafeno que está exposto é corroído. Após a remoção da resina protetora, fica o grafeno, que estava protegido, com a forma da ponte Hall, como mostrado na figura 2.6f.

Os dispositivos ponte Hall produzidos no *Manchester Centre of Mesoscience and Nanotechnology* da *University of Manchester*, são processados de forma semelhante à descrita pelo roteiro acima. Contudo, eles usam uma técnica de litografia por feixe eletrônico, onde o laser é substituído por um feixe de elétrons de um microscópio eletrônico de varredura. Este feixe é controlado por lentes magnéticas que o movimentam sobre a superfície da amostra e o interrompem, sob o controle de um software de computador. O feixe de elétrons sensibiliza a resina que cobre a amostra, seguindo o padrão desejado. Após essa exposição, a resina sensibilizada é removida em um revelador adequado, enquanto a resina não sensibilizada permanece sobre a superfície da

amostra. O restante do processo é semelhante ao descrito para a litografia por escrita a laser. A resolução da litografia por feixe eletrônico é muito maior que da fotolitografia e, por isso, permite a fabricação de amostras com dimensões muito menores e mais bem definidas. Inicialmente, os dispositivos construídos na UFMG seriam processados por litografia de feixe eletrônico. Contudo essa técnica se tornou indisponível em nosso departamento devido a uma quebra acidental do equipamento dedicado. Isso ocorreu logo no início de nosso trabalho.

### Membrana suspensas

O próximo processo a ser descrito, trata-se da construção de um suporte para membranas de grafeno suspensas, adaptado para um microscópio eletrônico de transmissão (fig 2.7a). Esse procedimento foi realizado pelo grupo da Universidade de Manchester, seguindo o roteiro oferecido por Booth *et al* [25] e utiliza fotolitografia por alinhamento de máscaras. Para realização dessa técnica é necessário uma máscara com uma imagem negativa do padrão desejado. Com o auxílio de microposicionadores, essa máscara é posicionada sobre a superfície da amostra, previamente coberta por fotoresina,. O conjunto é iluminado uniformemente por uma lâmpada ultravioleta, e, dessa forma, o padrão impresso na máscara é transferido para a resina. A área que foi exposta à luz fica solúvel e é removida em uma solução de revelação.



**Figura 2.7:** Membranas suspensas. Em **a**, temos uma foto do suporte segurado por uma pinça. Em **b**, temos uma imagem de microscopia óptica com luz transmitida através de um MCG que continua visível na foto. Ambas as fotografias retirada da ref. Booth *et al*.. Nas imagens **c-i** exemplificam o roteiro de construção desses dispositivos e foi adaptada da mesma referência.

As amostras desse dispositivo são depositadas, por clivagem micromecânica, sobre a superfície de um substrato de Si não oxidado, coberto por uma camada de 90 nm de polimetilmetacrilato (PMMA), que tem índice de refração semelhante ao do SiO<sub>2</sub>. Por essa razão, os flocos de MCG e BCG permanecem visíveis sobre sua superfície, quando iluminados por luz branca, o que facilita o processo de identificação das amostras [16]. Depois de localizadas, o

substrato é coberto por uma camada de fotoresina (fig. 2.7c). O padrão desejado, semelhante ao da figura 2.7a, consiste em um suporte para o grafeno, que o prende pelas laterais, de forma que, as membranas de grafeno ficam suspensas em aberturas no meio desse suporte (figura 2.7b). Uma máscara contendo esse padrão é alinhada sobre o substrato e o conjunto é iluminado com luz ultravioleta. Após a revelação, as laterais do floco ficam expostas enquanto o seu centro está protegido (fig. 2.7d). Uma camada de 5 nm de Cr e 100 nm de Au é depositada por evaporação térmica (fig. 2.7e). Em seguida, o processo de *lift-off*, é feito utilizando o próprio revelador da fotoresina. Esse procedimento é necessário, pois a solução de remoção diluí o PMMA, destruindo o trabalho.

O padrão do suporte fica agora impresso sobre o substrato, pela deposição do filme fino de metal (fig. 2.7f), que é muito frágil e precisa ser enrijecido para evitar a sua ruptura. Isso é feito a partir do crescimento eletrolítico de cobre sobre a camada de ouro, mas, primeiramente, a amostra passa por mais uma etapa de fotolitografia, a fim de se proteger o grafeno. Após a revelação a floco fica coberto pela resina, enquanto o filme metálico fica exposto (fig 2.7g). Feito isso, a amostra é mergulhada em um banho eletrolítico de  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  e uma camada espessa de cobre (cerca de 15  $\mu\text{m}$ ) é crescida sobre a superfície de ouro (fig 2.7h). Isso fornece a rigidez necessária para a manipulação do dispositivo com o auxílio de uma pinça. Finalizando o processo, o substrato é mergulhado em uma solução de remoção, onde a fotoresina e o PMMA serão diluídos. Ao término desse banho, os dispositivos são secos em uma secadora de ponto crítico, a fim de que esse processo não provoque a ruptura das amostras. Com isso, a grafeno fica completamente livre do substrato, na forma de uma membrana, presa ao suporte por suas laterais (fig 2.7i).

Dispositivos desse tipo foram primeiramente utilizados para demonstrar a rigidez do grafeno [25] e, em seguida, foram utilizados para demonstrar a opacidade do grafeno, explicando que o contraste dessas imagens só depende de constantes universais [26]. Neste trabalho, essas membranas construídas dessa forma foram hidrogenadas segundo a técnica apresentada por Elias *et al* [18] e caracterizadas por difração de elétrons em um microscópio eletrônico de transmissão. Essa caracterização foi feita por R. R. Nair, doutorando do *Department of Physics and Astronomy* da *University of Manchester*.

### **2.3 – Espectroscopia Raman e Microscopia de transmissão**

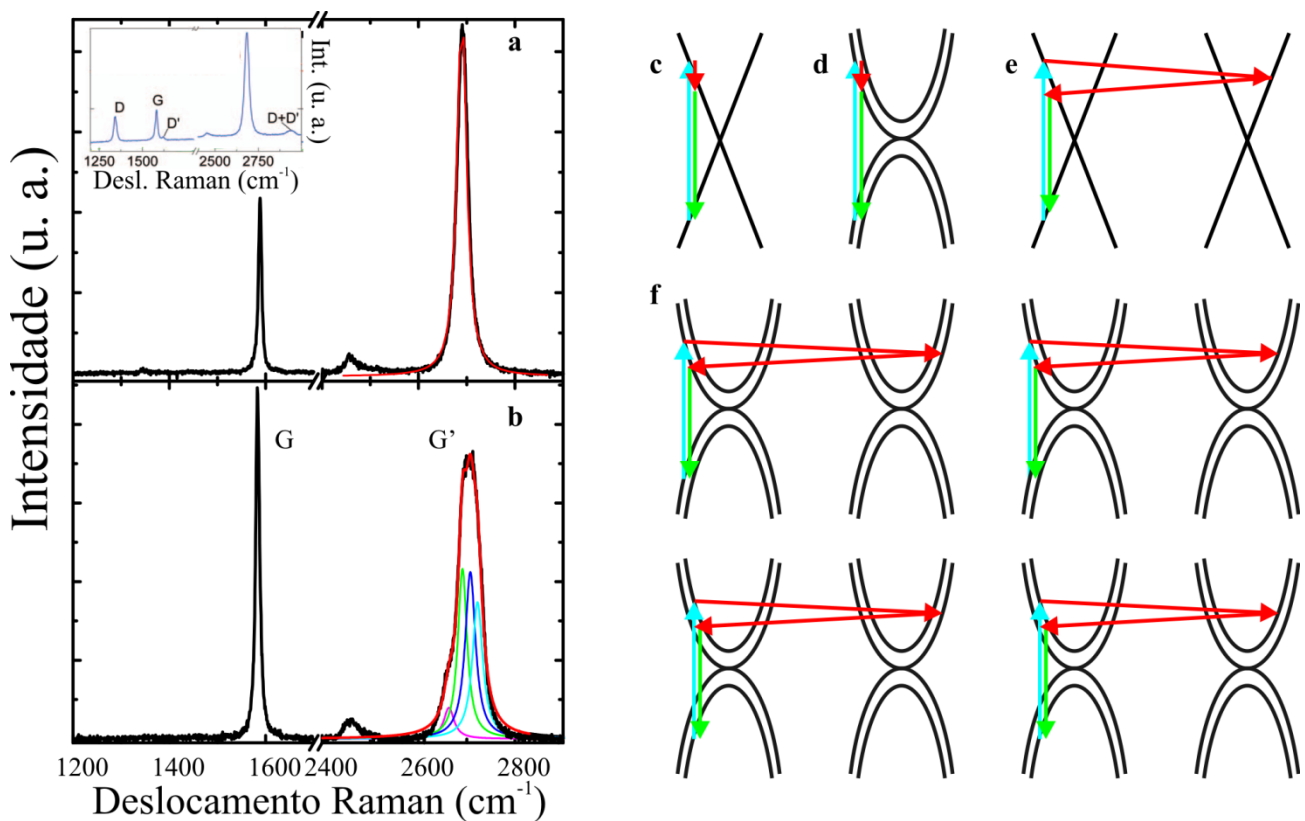
Existem diferentes técnicas que são utilizadas para se caracterizar as amostras de grafeno. Na UFMG, amostras produzidas por nosso grupo de pesquisa são frequentemente caracterizadas pelo grupo de espectroscopia Raman, o que resultou na publicação de algumas produções científicas [9,10,11]. Nesta tese, apresentaremos análises que foram feitas em amostras hidrogenadas de grafeno. Parte dessas análises foi feita, utilizando técnicas de espectroscopia Raman e Microscopia eletrônica de transmissão, em colaboração com outros pesquisadores. O prof. A. C. Ferrari, do Departamento de Engenharia da Universidade de Cambridge, se incumbiu da realização das medidas de espalhamento Raman, enquanto o Doutorando R. R. Nair, da Universidade de Manchester, realizou as medidas de difração de elétrons, utilizando um microscópio eletrônico de transmissão. Ambas as caracterizações foram imprescindíveis para a compreensão dos processos ocorridos durante a hidrogenação reversível das amostras de grafeno [18]. Nesta seção apresentaremos brevemente essas duas técnicas e quais são os principais resultados que podemos obter a partir delas.

#### **Espectroscopia Raman**

Na técnica de espectroscopia Raman, um feixe de laser incide sobre uma amostra e promove excitações eletrônicas. Os elétrons excitados podem sofrer processos de espalhamento via interação com fônons e retornam ao estado fundamental emitindo fótons que apresentam um comprimento de onda diferente do fóton incidente. Medidas desse desvio trazem informações sobre o processo de espalhamento envolvido e, conseqüentemente, informações estruturais das amostras.

As figuras 2.8a-b mostram um espectro Raman característico para a MCG e a BCG, respectivamente, onde quatro picos são destacados. Primeiramente, temos um pico correspondente à banda G, posicionado aproximadamente em  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Este pico é referente a um processo de espalhamento de primeira ordem e ocorre dentro de um mesmo vale, em torno do ponto K, na primeira zona de Brillouin (fig 2.8c). O fônon medido nesse processo é uma consequência da hibridização  $sp_2$  dos átomos de carbono no grafeno e, por isso, é um processo característicos de todas as estruturas gráficas, e serve para identificá-las [14]. Esse processo é semelhante ao ocorrido no BCG (fig 2.8d), bem como no grafite. Por isso, a posição desse pico não varia com o número de camadas das amostras [14]. Desvios na posição desse pico podem ocorrer devido à presença de cargas induzidas por uma tensão de porta [27] e/ou dopagem [28]. Além disso, mudanças estruturais, como tensão na rede cristalina, também podem resultar em uma mudança desse valor [29].

No segundo processo, o elétron excitado interage com um fônon, deslocando-se do ponto K para o ponto K'. Em seguida, ele interage com outro fônon de mesmo momento retornando ao ponto K e recombinando. O espalhamento Raman devido a esse processo de segunda ordem, resultado da interação com dois fônons, dá origem ao pico identificado como G', em torno de  $2690\text{ cm}^{-1}$ , para um comprimento de onda do laser incidente de  $514\text{ nm}$ . Por ser um processo entre vales, esse processo traz informações relativas à relação de dispersão eletrônica do material e serve para a identificação do número de camadas das amostras [14]. Comparando as figuras 2.8e e 2.8f, vemos que a MCG possui apenas uma banda de valência e uma banda de condução, resultando em apenas um processo de espalhamento possível. Por isso, o pico associado a esse processo (fig 2.8a) pode ser ajustado por apenas uma função lorentziana, diferentemente do que ocorre no pico G' de uma BCG (fig 2.8b), que é ajustado pela superposição de quatro lorentzianas. A razão dessa diferença é devido ao fato da BCG apresentar duas BV e duas BC, resultando em quatro possíveis processos de espalhamento [14] (fig 2.8f).



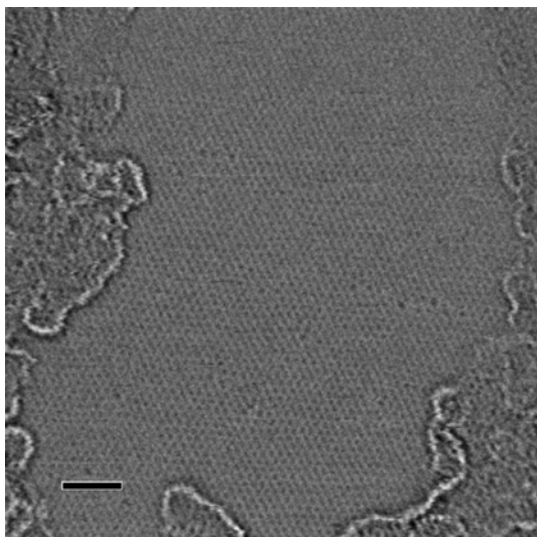
**Figura 2.8:** Espectro Raman característico para a MCG (a) e BCG (b), medidos por Malard e Mafra do Departamento de física da UFMG. A curva vermelha indica é a combinação das lorentzianas que ajustam os picos G'. Inserido em a, temos o espectro de um MCG hidrogenado, retirado da ref. Elias. Em c-d, temos uma ilustração dos processos de espalhamento de que originam a banda G na MCG e na BCG. Em e-f, temos os processos que originam a G' nos mesmos dois tipos de amostra. Nessas ilustrações, as setas azuis representam as excitações, as verdes representam as recombinções e as vermelhas, os fônons.

Os picos D e D' são referentes a processos de segunda ordem, relativos à presença de defeitos na rede. Devido à rigidez das ligações entre os orbitais  $sp_2$  do grafeno, esses picos são

muito pouco intensos e, geralmente, não apresentam intensidade suficiente para serem identificados nos espectros Raman do grafeno. No geral, eles são medidos nas bordas dos cristais [14] e em amostras onde defeitos foram induzidos [18, 30, 31]. A posição do pico D, medido com o laser de 514 nm, está localizado em  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ . Esse é um processo intervalas, resultado do espalhamento do elétron com um fônon e um defeito. A partir da razão de intensidades entre os picos D e G, pode se obter uma estimativa da quantidade de defeitos contidos na área medida [31]. O pico D' ( $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ) é muito pouco intenso, sendo medido apenas em situações onde o número de defeitos é muito grande. Esse processo intravale, ocorre devido ao espalhamento do elétron com um defeito e um fônon. À medida que o número de defeitos nas amostras é aumentado, um quinto pico, identificado como D+D', passa a ser medido. Esse pico é resultante da combinação desses dois processos descritos anteriormente. O espectro inserido na figura 2.8a, foi obtido em uma amostra de grafeno hidrogenado, cujo número de defeitos é bem grande. Nesse espectro vemos claramente os picos relacionados a espalhamento por defeitos.

### Microscopia eletrônica de transmissão

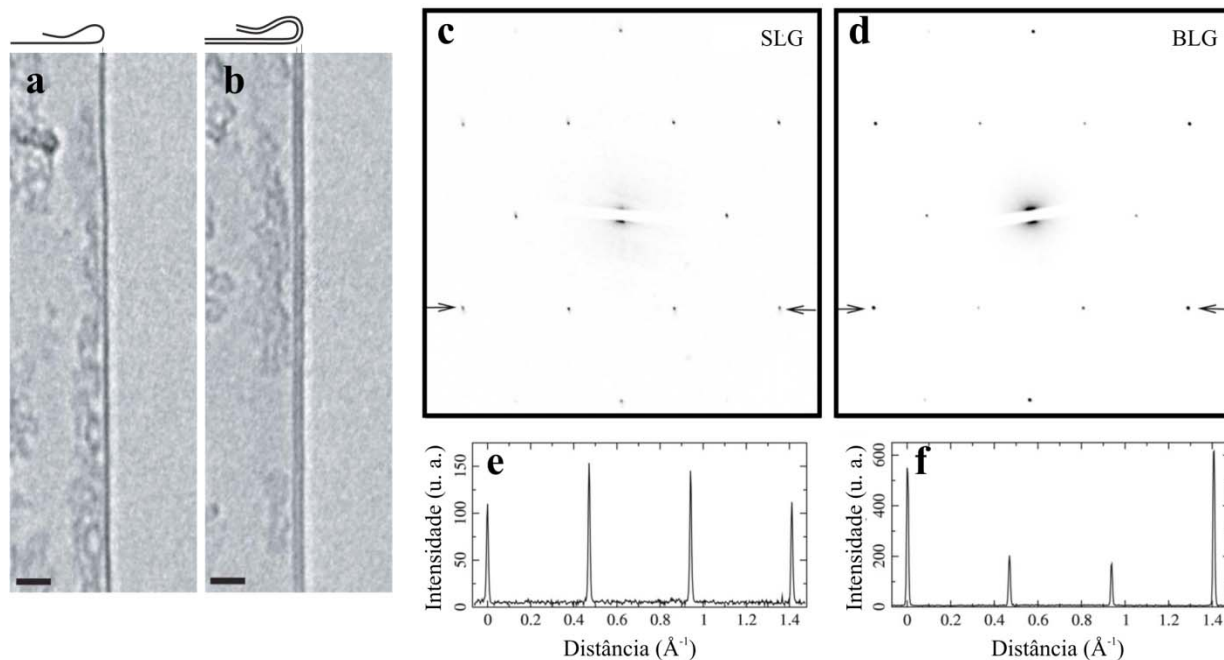
Para serem analisadas com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, as amostras de grafeno devem ser preparadas na forma de membranas suspensas. Um feixe de elétrons de alta energia é transmitido através dessas membranas e coletado em um sensor abaixo delas. Isso nos permite produzir imagens com resolução atômica de nossas amostras. A figura 2.9, retirada da ref. 25, mostra uma imagem de parte de uma dessas membranas, onde podemos ver regiões sujas desta amostra, que são comuns no grafeno, pois esse material é altamente lipofílico [25]. Na área mais limpa da amostra, podemos ver a periodicidade característica da rede tipo favos de mel, com um número pequeno de defeitos. Isso é esperado, uma vez que o grafeno é o sólido que possui as ligações mais fortes. [25].



**Figura 2.9:** Imagem de microscopia de transmissão de alta resolução obtida a partir da área plana de uma membrana de grafeno. A barra de escala representa 2 nm. Essa imagem foi retirada da ref. 25.

Como pode ser visto na imagem mostrada na figura 2.7a, além de áreas planas, dobraduras aparecem com relativa frequência nessas membranas. Imagens de alta resolução dessas dobraduras podem indicar o número de camadas de grafeno na amostra. Amostras de MCG, quando ampliadas nas regiões da dobradura, mostram uma única linha escura (fig. 2.10a),

enquanto imagens feitas na mesma região de uma amostra de BCG mostram duas linhas escuras (fig. 2.10b). Essas linhas escuras são uma imagem das bordas das amostras vista de cima e esse método foi utilizado por Ferrari *et al* [14], para se certificar sobre o número de camadas de grafeno nos flocos caracterizados por espectroscopia Raman.



**Figura 2.10:** a e b mostram imagens das dobraduras em membranas de MCG e BCG retiradas da ref. 20. Em c e d temos o padrão de difração de elétrons nesses ambos materiais e as setas nessas figuras indicam onde as intensidades e e f foram medidas. As figuras c-f foram retiradas da ref. 21.

Outro importante método de caracterização de membranas de grafeno utilizando um microscópio eletrônico de transmissão é a difração de elétrons. Nessa técnica, o feixe eletrônico fica centralizado em um ponto fixo, enquanto o detector captura uma imagem do padrão de elétrons difratados pela estrutura. As imagens da figura 2.10c-d mostram padrões de difração de elétrons obtidos em amostras de MCG e BCG, respectivamente. Medidas das posições dos pontos desses difratogramas são analisadas segundo as condições de Bragg, revelando a topologia da rede de Bravais do material medido e seu parâmetro de rede [20,21]. Medidas das intensidades obtidas nesse tipo de padrão em função do ângulo de incidência do feixe em relação à membrana, são comparadas a resultados de simulações, revelando informações estruturais dessas amostras (fig 2.10e-f mostram essa medida de intensidade para um feixe em incidência normal). Dessa forma, é possível caracterizar o número de camadas no cristal, bem como a forma do empilhamento dessas camadas [20,21]. Utilizando esse método Meyer *et al* concluiu que as amostras de MCG não são perfeitamente planas, apresentando pequenas ondulações ao longo das membranas. Essas mesmas ondulações são bem menos pronunciáveis na BCG, significando que essas amostras apresentam

uma rigidez maior que as primeiras [20,21]. Além disso, foi concluído que, em sua grande maioria, o empilhamento das amostras obtidas por clivagem micromecânica, apresenta um padrão A-B [20,21].

Nesta tese, apresentamos resultados de medidas de difração de elétrons que foram realizadas a fim de se verificar mudanças estruturais induzidas pela hidrogenação em membranas de grafeno. A partir da análise do padrão de difração de elétrons, foi verificado uma mudança no parâmetro de rede das amostras hidrogenadas. Além disso, o valor desse parâmetro nessas amostras retorna ao mesmo valor que o do grafeno, após elas serem submetidas a um tratamento térmico [18]. Estes resultados estão descritos no Capítulo 4.

## 2.4 – Referências do capítulo 2

1. J. C. Shelton, H. R. Patil, and J. M. Blakely. *Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition*. Surf. Sci. **43**,493-520 (1974).
2. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong. *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*. Nano Lett. **9**, 30–35 (2009).
3. A. J. V. Bommel, J. E. Crombeen, and A. V. Tooren. *LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface*. Surf. Sci. **48**, 463-472 (1975).
4. W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, and G. Martinez. *Epitaxial graphene*. Solid State Commun. **143**, 92-100 (2007).
5. F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J. Y. Veullen, C. Berger, E. H. Conrad, and L. Magaud. *Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate*. Phys. Rev. Lett. **99**, 126805 (2007).
6. S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. *Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets*. Carbon **44**, 3342-3347 (2006).
7. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman. *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature Nanotech. **3**, 563-568 (2008).
8. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. *Two-dimensional atomic crystal*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 10451 (2005).
9. D. L. Mafra, G. Samsonidze, L. M. Malard, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, M. A. Pimenta. *Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering*. Phys. Rev. B **76**, 233407 (2007).
10. L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, A. H. Castro Neto, M. A. Pimenta. *Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering*. Phys. Rev. B **76**, 201401(R) (2007).
11. L. M. Malard, D. C. Elias, E. S. Alves, M. A. Pimenta. *Observation of Distinct Electron-Phonon Couplings in Gated Bilayer Graphene*. Phys. Rev. Lett. **101**, 257401 (2008).
12. P. R. Wallace. *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev. **71**, 622-634 (1947).
13. A. K. Geim, K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. Nat. Mater. **6**, 183-191 (2007).

14. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Phys. Rev. Lett **97**, 187491 (2006).
15. L. M. Malard, M. H. D. Guimarães, D. L. Mafra, M. S. C. Mazzoni and A. Jorio. *Group theory analysis of electrons and phonons in N-layer graphene systems*. Physical Review B, a ser publicado (2009).
16. P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim. *Making graphene visible*. Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2007).
17. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **306**, 666-669 (2004).
18. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane*. Science **323**, 610-613 (2009).
19. S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer*. Phys. Rev. Lett. **100**, 016602 (2008).
20. J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth & S. Roth. *The structure of suspended graphene sheets*. Nature **446**, 60-63 (2007).
21. J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl. *On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes*. Solid State Commun. **143**,101-109 (2007).
22. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature **438**, 197-200 (2005).
23. Y. Zhang, Y. Tan, H. L. Stormer, P. Kim. *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature **438**, 201-204 (2005).
24. K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A. K. Geim. *Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene*. Nat. Phys. **2**, 177-180 (2006).
25. T. J. Booth, P. Blake, R. R. Nair, D. Jiang, E. W. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson and A. K. Geim. *Macroscopic Graphene Membranes and Their Extraordinary Stiffness*. NanoLett. **8**, 2442–2446 (2008).
26. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim. *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science **320**,

- 1308 (2008).S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, F. Mauri. *Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in grapheme*. Nat. Materials **6**, 198-201 (2007).
27. C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari., *Raman fingerprint of charged impurities in grapheme*. Appl. Phys. Lett. **91**, 233108 (2007).
28. T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari. *Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen Parameters and Sample Orientation*. arXiv:0812.1538v1 [cond-mat.mtrl-sci].
29. S. Ryu, M. Y. Han, J. Maultzsch, T. F. Heinz, P. Kim, M. L. Steigerwald, L. E. Brus. *Reversible basal plane hydrogenation of graphene*. Nano Lett. **8**, 4597–4602 (2008).
30. M. M. Lucchese, F. Stavale, C. Vilani, R. B. Capaz, C. A. Achete, A. Jorio. *Probing disorder in real and momentum spaces of graphene: The emergence of quasi-particle momentum*. Artigo em produção.

### Capítulo 3 – Transporte e magnetotransporte em dispositivos com poucas camadas de grafeno.

Em 2004, Novoselov *et al* publicaram os resultados de medidas de transporte e magnetotransporte realizadas em dispositivos feitos a partir de filmes ultrafinos de grafite [1]. Essa publicação é considerada, por muitos, um marco inicial desse crescente desenvolvimento da pesquisa em grafeno. Nela, os autores não apresentaram resultados referentes aos dispositivos de monocamada de grafeno e bicamada de grafeno. Contudo, eles concluem que dispositivos feitos com base em materiais de poucas camadas de grafeno são semimetais, ôhmicos e podem suportar densidades de corrente elétrica de até 1 mA/ $\mu\text{m}$ .

Medidas da resistividade em função da tensão de porta,  $V_g$ , revelaram que esses materiais apresentam um máximo de resistividade para um valor chamado de ponto de neutralidade (NP) e, a partir de medidas de efeito Hall no regime clássico, em função de  $V_g$ , eles concluíram que a densidade de portadores de carga e o tipo de portador que constitui esse gás (elétrons ou buracos), variam em torno de NP. Por meio de medidas de efeito Hall quântico (EHQ) e de oscilações Shubnikov-de Haas (OSdH), foi concluído que esses materiais apresentam um gás de portadores de carga bidimensional, cujas mobilidades variam de  $\mu = 3000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a  $10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  dependendo do dispositivo. Contudo,  $\mu$  não apresenta variações significativas em função da temperatura,  $T$ , indicando que os portadores de carga dessas amostras são espalhados por defeitos

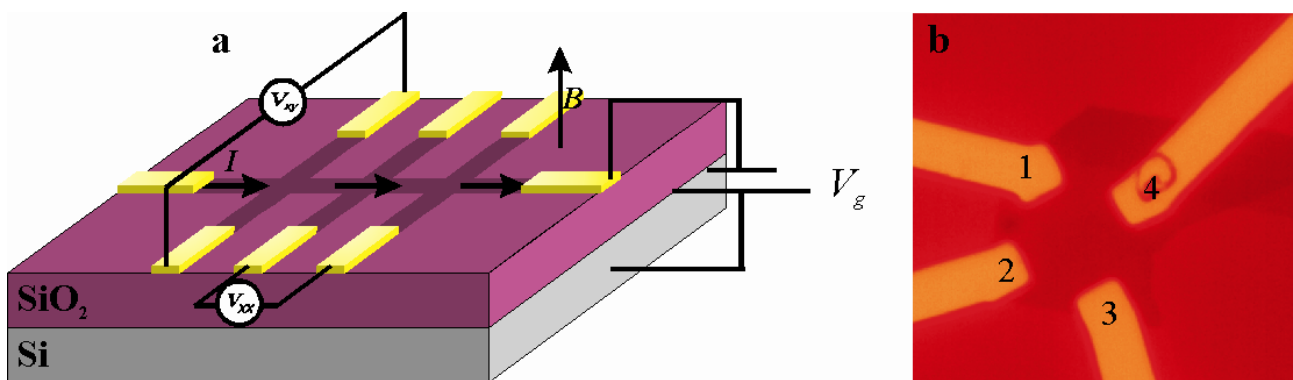
Posteriormente, o mesmo grupo de pesquisadores desenvolveu o método de clivagem micromecânica [2], que não somente simplificou o processo de obtenção de amostras, mas também viabilizou a produção de flocos de MCG e de BCG suficientemente grandes para que dispositivos tipo ponte Hall pudessem ser processados com esses materiais. Sendo assim, não tardou para que os resultados de caracterização em dispositivos contendo uma [3,4] e duas [5] camadas monoatômicas de grafeno fossem apresentados, concluindo que ambos materiais são semicondutores de *gap* nulo, constituídos por um gás de férmions quirais, quadruplicamente degenerado. Essa quiralidade resulta em anomalias no efeito Hall quântico, que são úteis para a identificação das amostras. Nas medidas de resistividade em função da tensão de porta, foi demonstrado que esses materiais apresentam um valor máximo de resistividade em torno do ponto de neutralidade igual a  $h/4q_0^2$  e que esse valor de resistividade máxima, bem como a mobilidade desses materiais, praticamente não variam em função da temperatura.

Nesse capítulo, apresentaremos os métodos e os resultados de medidas de transporte e magnetotransporte em dispositivos de MCG e BCG e discutiremos os principais resultados disponíveis na literatura. Um desses resultados (seção 3.2) é referente a medidas de transporte elétrico obtidas em diferentes temperaturas, que foi publicado por Morozov *et al*, em 2008 e que contou com minha participação.

### 3.1 – Métodos de medidas de transporte elétrico

Como descrevemos anteriormente, os dispositivos que caracterizamos por transporte e magnetotransporte nesse trabalho foram fabricados na configuração de ponte Hall a partir de amostras de grafeno depositadas em um substrato de Si/SiO<sub>2</sub> (óxido de 300nm) por clivagem micromecânica. A técnica de clivagem micromecânica e o processamento desses dispositivos foram descritos nas seções 1 e 2 do terceiro capítulo.

Um dispositivo convencional está representado, esquematicamente, na figura 3.1a. Medidas da resistividade longitudinal ( $\rho_{xx}$ ) e transversal ( $\rho_{xy}$ ) são feitas simultaneamente, enquanto uma corrente,  $I$ , passa através de dois outros terminais, evitando-se assim, efeitos de resistência de contato e dos cabos. A camada de óxido do substrato isola a amostra do silício dopado abaixo dela. Dessa forma, podemos aplicar uma tensão de porta entre o silício e o grafeno, que nos permitirá controlar a densidade de portadores de carga do dispositivo. Para medidas de magnetotransporte, as amostras são colocadas no interior de um criostato, no centro de uma bobina supercondutora, que nos permite aplicar um campo magnético,  $B$ , de até 17 T. Para essas caracterizações,  $B$  é aplicado perpendicularmente ao plano da amostras. Nesse sistema, a temperatura  $T$  da amostra pode ser controlada na faixa de 1 K a 400 K. O grafeno é um material muito lipofílico, sendo assim, recomenda-se que antes de serem caracterizados, esses dispositivos sejam submetidos a um tratamento térmico a 250°C em atmosfera de argônio com 10% de hidrogênio, por ~4 h, para limpar possíveis contaminações por materiais orgânicos, como restos de fotoresina, que não foram totalmente removidos durante o processamento [6,7].



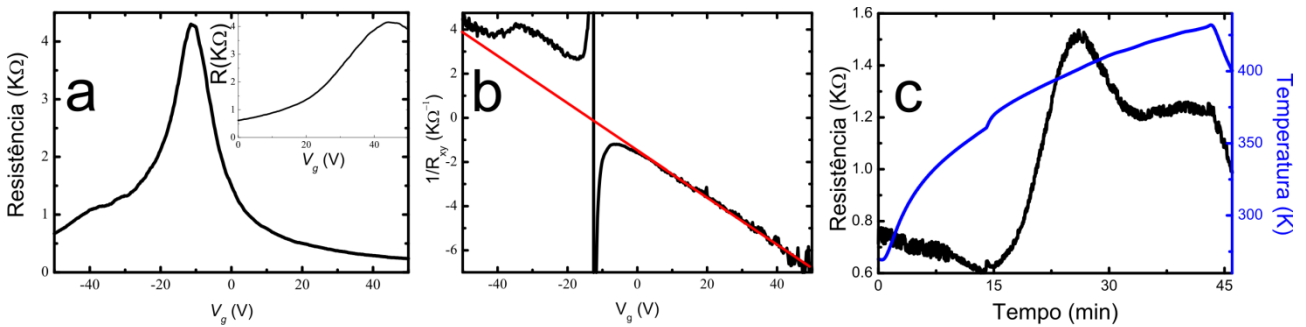
**Figura 3.1:** **a** - ilustração de um dispositivo de efeito de campo no formato de ponte Hall. Esse esquema ilustra formas de seu obter medidas de  $V_{xx}$  e  $V_{xy}$ ,  $I$  é aplicada ao longo do canal principal e o  $B$  é aplicado perpendicular ao plano da amostra. Em amarelo estão representados os contatos elétricos. **b** – Fotografia de um dispositivo do tipo van der Pauw, sobre um floco de BCG que estava junto a um floco mais espesso

Outro tipo comum de configuração para medidas de resistividade é o dispositivo tipo van der Pauw [8], que consiste em apenas quatro contatos dispostos sobre a amostra (fig 3.1b). Esse tipo de geometria é bastante útil para os casos em que a etapa de corrosão da amostra é

impossibilitada pela indisponibilidade da técnica de plasma de oxigênio (ver seção 2.1), ou nos casos em que os flocos de grafeno são muito pequenos, dificultando a litografia do padrão Hall. A figura 3.1b mostra um dispositivo van der Pauw que construímos sobre um floco de BCG. Nesse caso, medidas de resistência longitudinal ( $R_{xx}$ ) são feitas aplicando a corrente através de contatos em lados opostos aos lados onde estão localizados os contatos de medidas de tensão (*i. e.* aplica-se  $I$  através dos contatos 1 e 2, medindo a tensão pelos contatos 4 e 3). A resistência transversal ( $R_{xy}$ ) é obtida aplicando  $I$  entre contatos diametralmente opostos aos contatos de medida de tensão (*i. e.* aplica-se  $I$  através dos contatos 1 e 3, medindo a tensão pelos contatos 2 e 4).

### 3.2 – Controle da densidade de portadores através da tensão de porta

A figura 3.2a mostra um resultado típico da curva de resistividade elétrica em função de  $V_g$ , na amostra de BCG mostra na figura 3.1b, medida a 4 K, na ausência de campo magnético. A resistividade apresenta um pico para uma tensão de porta  $V_{NP}$  correspondente ao ponto de neutralidade, e decai rapidamente a medida que aumentamos ou diminuimos a tensão de porta a partir desse valor. Na figura 3.2b, temos o inverso da resistência transversal ( $1/R_{xy}$ ), em função de  $V_g$ , obtida a 4 K a 1 T. Por se tratar de uma amostra do tipo van der Pauw, essas medidas foram realizadas a 1 T e a -1 T, e  $R_{xy}$  foi obtido a partir da diferença entre essas duas medidas [8]. O sinal da resistência Hall indica que quando  $V_g > V_{NP}$  o transporte é dominado por elétrons, ou seja, nesse caso o nível de Fermi está na banda de condução. Quando  $V_g < V_{NP}$ , o transporte é por buracos e o nível de Fermi se encontra na banda de valência. Conseqüentemente, para  $V_g = V_{NP}$ , o nível de Fermi está no fundo da banda de condução, no ponto em que esta toca a banda de valência (ver seções 1.1-2), que é chamado de ponto de neutralidade. Exceto para tensões de porta próximas à  $V_{NP}$ , vemos que  $1/R_{xy}$  é linear com  $V_g$  (linha vermelha da fig 3.2b). Como  $1/R_{xy} = q_0 n/B$ , onde  $n$  é a densidade de portadores de carga, podemos dizer que a tensão de porta é um mecanismo de controle de  $n$  nesses dispositivos, onde  $n = \alpha(V_g - V_{NP})$ . Pela regressão linear desse gráfico, obtemos que  $\alpha \approx 7.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$ , para amostras depositadas em substratos de silício oxidado, com espessura de óxido  $t = 300 \text{ nm}$ . Esse valor é confirmado teoricamente, aproximando esse dispositivo por um capacitor de placas paralelas. Desta forma, estima-se que  $\alpha = \epsilon_0 \epsilon / tq_0$ , onde  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade elétrica e  $\epsilon$  é a constante referente ao meio dielétrico [1].



**Figura 3.2:** Caracterização do dispositivo da fig. 3.1b. **a** – resistência em função da tensão de porta a  $T = 4 \text{ K}$  e  $B = 0$ . **b** – efeito Hall clássico.  $1/R_{xy}$ , em função de  $V_g$ , a  $T = 4 \text{ K}$  e  $B = 1 \text{ T}$ . Linha vermelha é a regressão linear da região compreendida  $15 \text{ V} > V_g > 50 \text{ V}$ . **c** – Dessorção de água. Em preto temos a variação da resistência da amostra em função do tempo de aquecimento. A curva azul mostra a temperatura a cada instante. O gráfico inserido em **a** é um medidas da resistência em função de  $V_g$ , realizada a 4 K e  $B = 0$ , antes da amostra ter sido submetida ao tratamento térmico da figura **c**. A assimetria em torno de  $V_{NP}$ , presente nesses resultados é devida a presença de um curto circuito provocado pelo floco mais espesso (fig 3.1a), que possui resistência e dopagem diferentes da BCG.

A tensão correspondente ao ponto de neutralidade nas curvas de resistência (fig 3.2a) é determinada pela dopagem do dispositivo. Quando  $V_{NP} > 0$  a amostra está dopada tipo p, indicando que, na ausência de campo elétrico, o transporte é dominado por buracos. O contrário,  $V_{NP} < 0$ , é obtido em amostras do tipo n, cujos portadores são elétrons. Essa dopagem não intencional ocorre devido à presença de outros materiais (água, fotoresina, etc) que ficam adsorvidos ou depositados na superfície das amostras.

Em geral, após o processamento, as amostras ficam dopadas tipo n. Isso é atribuído à presença de água adsorvida na superfície da amostra [9]. Para remover essa água, após inserir a amostra dentro do criostato ela é aquecida até uma temperatura de  $\sim 400$  K. Na figura 3.2a, está mostrada a medida da resistência dessa amostra em função de  $V_g$ , realizada antes de submeter o dispositivo ao tratamento térmico. Observa-se que  $V_{NP} \approx 45$  V (gráfico inserido na fig. 3.2a), indicando que essa amostra era fortemente dopada tipo p. Após o aquecimento, realizado em atmosfera de hélio, o ponto de neutralidade se deslocou para  $V_{NP} \approx -10$  V (fig. 3.2a). Durante esse aquecimento, a resistência foi monitorada, e está mostrada, em função do tempo de aquecimento na fig 3.3b (curva preta). Nessa figura, a curva em azul mostra a temperatura em função do tempo. Nesta figura, quando a temperatura da amostra atinge  $\sim 370$  K, sua resistência começa a aumentar até alcançar o seu valor máximo a uma temperatura de  $\sim 400$  K. Depois disso, mesmo com a temperatura da amostra aumentando, a sua resistência diminui, e se estabiliza após 35 min de processo.

Pelo fato da amostra ter se estabilizado em um valor negativo de  $V_{NP}$ , ou seja, a amostra ficou dopada tipo p, entendemos que outros materiais deveriam estar adsorvidos na sua superfície e não foram desorvidos quando aquecida às temperaturas utilizadas nesse processo. Uma evidência disso é que, após 26 min, a água remanescente não fornecia buracos suficientes para compensar a dopagem produzida pelo outro material. Assim, a resistência da amostra diminuiu até que toda a água tivesse sido desorvida, o que aconteceu depois de 35 min de aquecimento.

### 3.3 – Mobilidade e dependência com a temperatura.

Nesta seção apresentaremos os resultados de medidas de resistividade em função da tensão de porta de dispositivos feitos com base em grafeno e bicamada de grafeno, obtidas em diferentes temperaturas. A partir desses resultados, faremos uma estimativa para a mobilidade intrínseca desses dispositivos. Eu fiz as medidas e análises de transporte elétrico em alguns dos dispositivos e os resultados desse trabalho foram publicados por Morozov *et al* [10] em 2008. A interpretação dos resultados e a escrita deste artigo foram realizados por S. V. Morozov, K. S. Novoselov e A. K. Geim; M. I. Katsnelson e J. A. Jaszczav contribuíram com a parte teórica do artigo. Os dispositivos foram fabricados por F. Schedin por litografia por feixe eletrônico, sobre amostras de MCG e BCG depositadas sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> com  $t = 300$  nm, por clivagem micromecânica, seguindo os métodos de obtenção de amostras e fabricação de dispositivos descritos na seção 2.1-2.

Na figura 3.3, está mostrada, em azul, a resistividade ( $\rho$ ) em função de  $V_g$ , obtida em  $T = 50$  K e  $B = 0$ , para um dispositivo fabricado com MCG. Também está mostrada neste gráfico a condutividade  $\sigma = 1/\rho$  (curva verde), que apresenta uma dependência sublinear com  $V_g$ . A fim de se linearizar  $\sigma$ , subtraímos de  $\rho$  um valor constante de resistividade  $\rho_S$  e, com isso, obtivemos  $\rho_L$ , e observamos que,  $1/\rho_L$  é linear com  $V_g$  (em vermelho na fig 3.3). Esse método – determinado empiricamente - funcionou para todas as nossas amostras, sugerindo que a resistividade de dispositivos de grafeno pode ser descrita por  $\rho = \rho_L + \rho_S$ . O termo  $\rho_L$  depende de  $n$  e pode ser atribuído à contribuição de espalhadores de longo alcance. Já  $\rho_S$  aparece devido a espalhadores de curto alcance e independe de  $n$  [11,12].

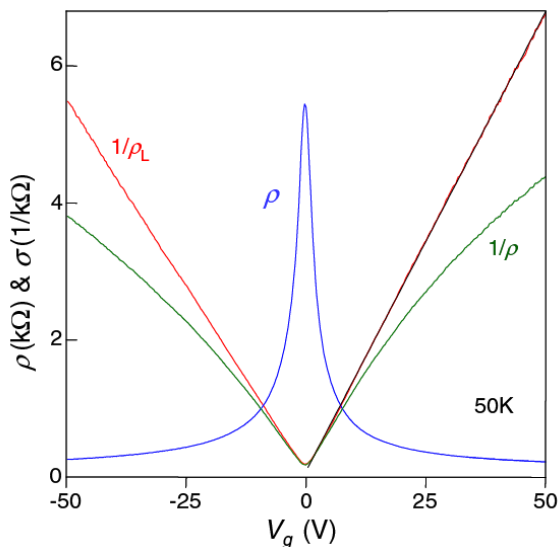
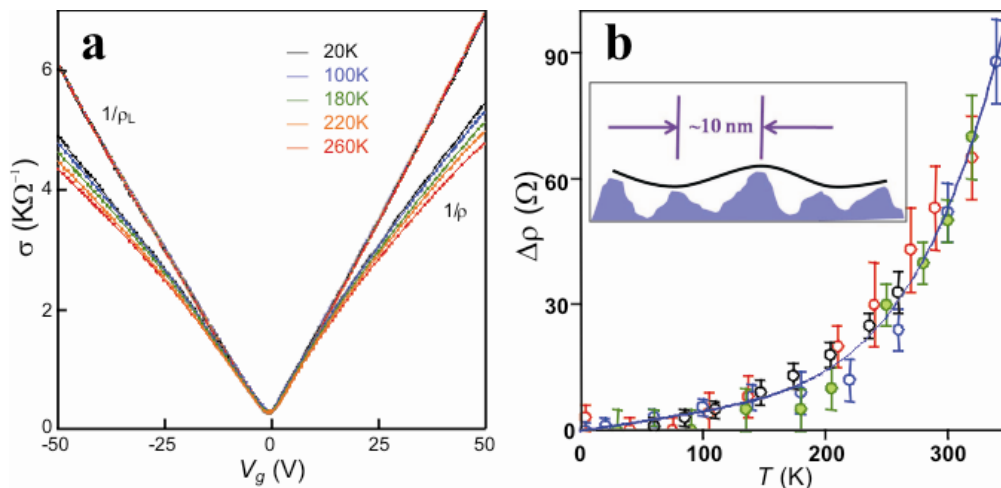


Figura 3.3: Gráfico da resistividade (em azul) e das condutividades  $1/\rho$  (verde) e  $1/\rho_L$  (vermelho) em função de  $V_g$ , para  $B = 0$ . A reta preta é obtida pela regressão linear de  $1/\rho_L$ . **Retirado da ref. 10.**

Os gráficos da figura 3.4a mostram medidas de  $1/\rho$  em função de  $V_g$  para uma amostra de MCG, medida a diferentes temperaturas. Nessa figura, o comportamento sublinear de  $1/\rho$  fica mais evidente à medida que aumentamos a temperatura. Utilizando-se o método descrito no parágrafo anterior, determina-se o valor de  $\rho_S$  para cada uma dessas curvas. A figura 3.4a também mostra as

curvas de  $1/\rho_L$  a diferentes temperaturas, que foram obtidas subtraindo  $\rho_S$  de  $\rho$ . Com isso, concluímos que  $\rho_L$  é uma contribuição devida a fatores extrínsecos a amostra [1,3,4,11,12]. Como  $\rho_S$  é muito pequeno, quando comparado a  $\rho$ , podemos estimar a mobilidade ( $\mu$ ) desses dispositivos fazendo  $1/\rho_L = \mu q_0 n$ . Dessa forma, os valores de  $\mu$  estimados para os dispositivos utilizados nesse trabalho foram de  $\sim 20\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , para as MCG e  $\sim 8\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , em amostras de BCG, e esses valores de  $\mu$  são praticamente independentes de  $n$  e  $T$ .

Contudo, este fator  $\rho_L(n)$ , que é dominante na  $\rho(n)$  aparece devido à presença centros espalhadores extrínsecos a amostras, e a princípio, podem ser eliminados [13,14]. Sendo assim, podemos presumir que excluindo esse fator da resistividade total, a condutividade da amostras fica limitada por  $1/\rho_S$ , de onde podemos estimar um limite para a mobilidade do grafeno, ou seja, a mobilidade intrínseca do material ( $\mu_{in}$ ). À exemplo da amostras da figura 3.3, onde  $\rho_S \approx 100\ \Omega$ ,  $\mu_{in} \approx 290\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a 50 K, para  $V_g = 3\text{ V}$ . A análise feita para todas nossas amostras estimam que a mobilidade intrínseca de amostras de MCG são da ordem de  $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a 300 K, enquanto o BCG apresenta valores ainda maiores,  $\sim 300\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , praticamente independente da temperatura. Isso significa que, eliminando os espalhadores extrínsecos, o transporte em dispositivos de MCG e de BCG é balístico a temperatura ambiente e o livre caminho médio dos portadores de carga pode chegar a alguns micrometros. Esses valores estimados excedem os valores de mobilidade intrínseca conhecidos de outros materiais, a temperatura ambiente [15].



**Figura 3.4:** **a**- condutividade  $1/\rho$  e  $1/\rho_L$  em função de  $T$  obtidas a diferentes temperaturas. **b** – variações de  $\Delta\rho$  em função de  $T$  para quatro diferentes amostras. A amostra identificada pelos pontos verdes foram depositadas sobre substrato de PMMA e as demais foram depositadas sobre substrato de  $\text{SiO}_2$  (ambos retirados da ref. 10). A figura inserida em **b** ilustra a formação de ondulações sobre um substrato rugoso.

Os resultados de  $\rho_S(T)$ , que foram determinados pelo processo de linearização, podendo variar dependendo da amostra medida. Contudo essa variação  $\Delta\rho_S(T) = \rho_S(T) + \rho_S(4\text{ K})$ , de uma amostra para outra, ocorre de forma bem similar, o que pode ser verificado no gráfico da figura

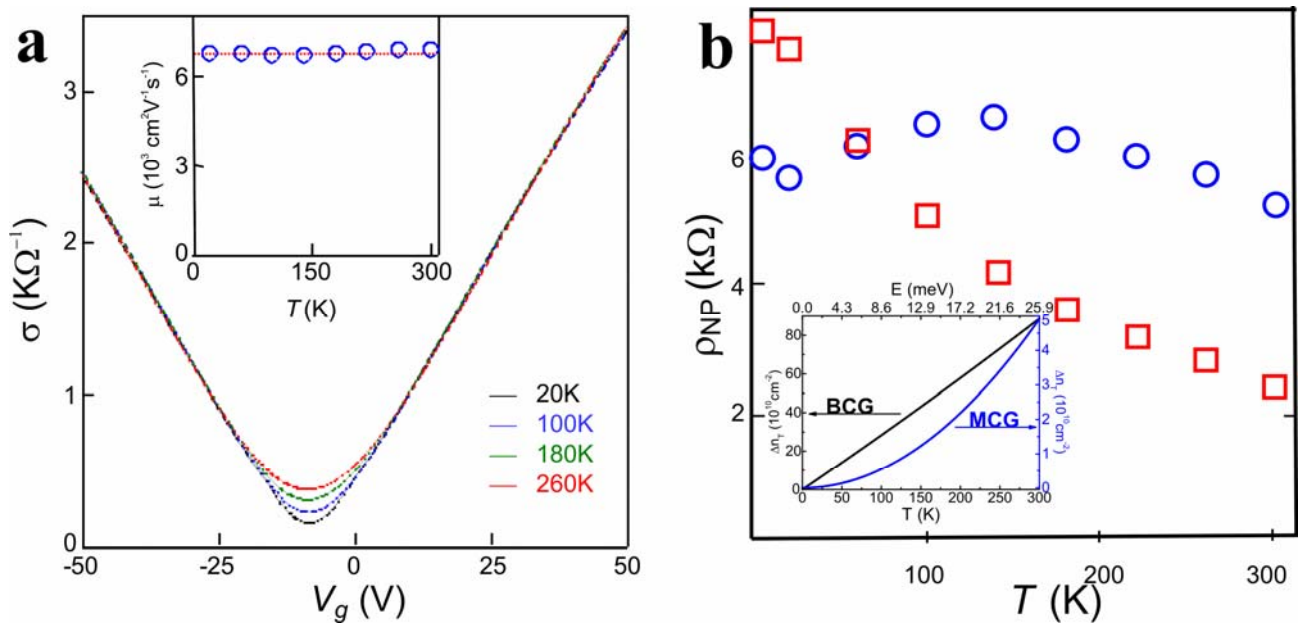
3.4b, que mostra o resultado de  $\Delta\rho_S$ , obtidos para quatro diferentes amostras de MCG. Uma dessas amostras (círculos verdes) foi fabricada sobre um substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, com uma camada de óxido de 200 nm de espessura, coberto por um filme de 100 nm de PMMA. As demais amostras foram depositadas sobre o substrato padrão (óxido de 300nm), sem PMMA. Pela análise desse gráfico, podemos observar que  $\Delta\rho_S$  varia de forma praticamente linear com  $T$ , até temperaturas de 200 K. Para temperaturas superiores a essa,  $\Delta\rho_S$  passa a variar mais abruptamente, exibindo dependências com  $T^5$  ou ainda maior. Esta dependência é ilustrada pela curva empírica (linha sólida da fig. 3.4b), que foi obtida a partir de um ajuste polinomial que combinam termos que dependem de  $T$  e de  $T^5$ . Esses resultados são parcialmente consistentes com modelos que consideram espalhamentos por fônons acústicos no plano da amostra, que são termicamente ativados [16]. Em nossos experimentos, para  $T > 10K$ , o comprimento de onda de Fermi é maior que a escala espacial atribuída a fônons acústicos, que é da ordem de  $1/q_T$ , em que  $q_T \approx K_B T/v$  é o vetor de onda associado a esses fônons,  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $v$  é a velocidade do som. Isso resulta em centros espalhadores de curto alcance, que independem da densidade de portadores de carga [14,16]. De acordo com conservação de momento e de energia, apenas fônons cujo  $q_T$  é da ordem do comprimento de onda de Fermi, podem promover espalhamento com efeitos de espalhamento eficientes e o número desses fônons, cresce linearmente com o aumento da temperatura, o que nos leva a dependências de  $\Delta\rho_S \propto T$  [13]. Esta dependência explica bem os nossos resultados a temperaturas abaixo de 200 K, contudo este não explica o rápido crescimento observado a temperaturas superiores a esta.

Medidas recentes, apresentadas por Chen *et al* [12], apresentam uma abrupta dependência com a temperatura, que é ativada a  $T \approx 200$  K, semelhante ao comportamento que apresentamos em nosso trabalho. Nesse trabalho, os autores atribuíram o espalhamento de longo alcance a presença de impurezas portadoras de cargas, distribuídas não uniformemente sobre a superfície do substrato e o processo de curto alcance foi ajustado utilizando previsões teóricas apresentadas por Fratini e Guinea [17], que atribuíram a esse espalhamento, dois fônons ópticos que são ativados termicamente, sobre a superfície do SiO<sub>2</sub>, que influenciam remotamente o transporte nas amostras. Contudo, em nosso experimento, utilizamos amostras que foram depositadas sobre substratos de PMMA. Primeiramente, o PMMA apresenta polarizabilidade diferente da apresentada pelo SiO<sub>2</sub>, o que resultaria em diferenças entre as medidas de  $\rho_L$  realizadas em ambos substratos. Além disso esperaria-se que os fônons ópticos induzidos na superfície do PMMA resultassem em um comportamento de  $\Delta\rho_S$  distinto daquele observado em outros substratos. Considerando que nossas amostras depositadas sobre PMMA não apresentaram nenhuma diferença com relação às

demais, esse modelo também não pode ser utilizado pra explicar o comportamento de nossas medidas.

Outro mecanismo que é termicamente ativado e independente de  $n$  consiste no espalhamento devido a fônons flexurais excitados fora do plano da amostra. Contudo este mecanismo é associado a membranas livres de grafeno e provêm uma dependência do tipo  $\Delta\rho_S \propto T^{5/2}\ln T$ , que é ativada a baixas temperaturas [7]. Por causa desses dois fatores, esse modelo também não pode ser utilizado para descrever nossos resultados. Contudo, podemos considerar que esses fônons flexurais estão confinados nas regiões de ondulações, que são comuns em amostras de grafeno depositados sobre  $\text{SiO}_2$  [7,19]. Uma vez que os substratos utilizados na deposição apresentam uma rugosidade característica, é possível que o floco de grafeno não fique completamente aderido a essa superfície e apresente ondulações (ilustração inserida na fig. 3.8b) cujo comprimento  $d$  é da ordem de 10 nm [7,19]. Acreditamos que os espalhamentos de longo alcance ocorrem devido a fônons flexurais que são excitados nessas ondulações. Em nossa análise, em baixas temperaturas,  $q_T \ll 2\pi/d$ , e por isso, esse fônons flexurais não podem ser excitados. À medida que aumentamos a temperatura,  $q_T$  diminui de modo que, modos de flexão vão sendo ativados nas oscilações. Os fônons descritos por este modelo [7], são ativados após uma temperatura crítica, de forma que o numero de espalhadores aumenta bastante após essa temperatura. Com isso, podemos justificar a abrupto crescimento de  $\Delta\rho_S$  em temperaturas maiores que 200 K.

Medidas de condutividade em função da tensão de porta realizadas em amostras de bicamada de grafeno a diferentes temperaturas, também mostraram um comportamento sublinear, fora do ponto de neutralidade (fig 3.5a), mas nenhuma variação apreciável com a temperatura. Isso pode ser entendido pelo fato das BCG serem mais rígidas que as MCG, o que dificulta a formação das ondulações [19]. Esses dispositivos apresentam mobilidades típicas que variam  $3\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a  $8\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , dependendo do dispositivo (ver gráfico inserido na fig 3.5a). Contudo, as mobilidades obtidas a partir de  $1/\rho_L$  não mudam com a temperatura. Na análise dessas curvas, foi estimado um valor de  $\rho_S \approx 50\ \Omega$ , indicando que as amostras de BCG podem apresentar uma mobilidade intrínseca ainda maior que a estimada para MCG. A partir de nossos resultados, podemos estimar que  $\mu_{\text{in}} \approx 350\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , para  $V_g = 5\text{ V}$ , e  $\mu_{\text{in}} \approx 35\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , para  $V_g = 50\text{ V}$ .



**Figura 3.5:** **a** – condutividade  $1/\rho$  em função de  $V_g$ , obtidas a diferentes temperaturas. Inserido em **a**, temos as mobilidades em função da  $T$ , estimadas a partir de  $1/\rho_L$ . **b** – resistividade do ponto de neutralidade em função de  $T$ , medidas em uma amostra de MCG (círculos azuis) e medidas em amostras de BCG (quadrados vermelhos). O gráfico inserido em **b** é uma estimativa do número de portadores de carga termicamente ativados para ambos os materiais. (ambos retirados da ref. 10)

Para as amostras de BCG, há uma dependência da condutividade com a temperatura para tensões de porta próximas ao ponto de neutralidade (fig 3.5a). O gráfico da figura 3.5b mostra a variação da  $\rho_{NP}$  em função da temperatura para essas amostras (quadrados vermelhos), demonstrando que o pico de resistividade medido a temperatura ambiente é quase quatro vezes menor que  $\rho_{NP}$  o medido a 4 K. Isto diferencia fortemente essas amostras das amostras de MCG, apresentada como círculos azuis na figura 3.5b, cuja variação de  $\rho_{NP}$  não é apreciável [2]. Isso pode ser entendido pelo fato de que a variação  $\Delta n_T$  na densidade de férmions termicamente excitados na MCG é dominada por um termo da ordem de  $(K_B T / \hbar v_F)^2$  [20] resultando em  $\Delta n_T \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  a temperatura ambiente. No caso da BCG,  $\Delta n_T$  é estimado por  $m K_B T / \hbar^2$  (onde  $m$  é a massa efetiva definida na seção 3.2), de onde estimamos uma variação da ordem de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  [21]. O gráfico inserido na figura 3.5b ilustra a o comportamento de  $\Delta n_T$  nos dois tipos de amostras e foi obtido a partir das expressões da variação da densidade de portadores de carga para o MCG [20] e para o BCG [21]. Supondo que as amostras se encontravam em seu estado intrínseco, ou seja, não dopadas, a variação da energia de Fermi dessas expressões da variação da densidade de portadores, que foram retiradas das referências acima, foi igualada a  $K_B T$ , para a produção desse gráfico que foi inserido da figura 3.5b. Esse comportamento  $\rho_{NP}$  em função de  $T$  pode ser utilizado no processo de identificação dessas amostras.

Com esse trabalho concluímos que a mobilidade medida em dispositivos feitos com base em grafeno depositado sobre um substrato é limitada por espalhadores de longo alcance, provavelmente devido à presença de ondulações induzidas no processo de deposição dessas amostras. Concluímos também que a mobilidade intrínseca desses materiais pode chegar a valores maiores que  $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à temperatura ambiente, o que significa que o transporte pode ser balístico em distâncias que chegam a alguns micrometros. Esse é o maior valor de mobilidade a 300 K que já foi estimado em dispositivos semicondutores e, recentemente, foi corroborado por medidas de transporte realizadas em amostras suspensas [22], ou seja, em dispositivos que não tinham interação com o substrato e, conseqüentemente, não apresentavam ondulações. Por fim, utilizamos a dependência de resistividade em função da temperatura para mostrar quais são os mecanismos de espalhamento de curto alcance que limitam a mobilidade intrínseca a temperatura ambiente. Estes mecanismos estão, provavelmente, associados a fônons flexurais fora do plano das amostras, que são termicamente excitados na região das ondulações.

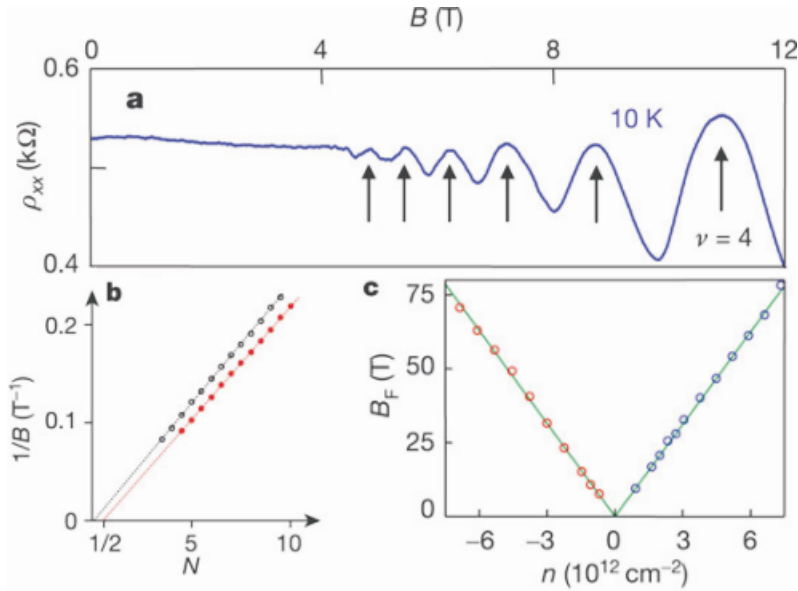
### 3.4 – Magnetotransporte em dispositivos de monocamada de grafeno.

Nesta seção, será apresentado um resumo dos primeiros resultados de medidas de magnetotransporte em grafeno, obtidos por Novoselov *et al* [3] e Zhang *et al* [4], em 2005. Esses resultados foram importantes pois foram a primeira demonstração da dispersão linear do grafeno, e de que os portadores de carga são descritos como férmions de Dirac sem massa. Além disso, mostraram que uma anomalia observada no efeito Hall quântico pode ser explicada em termos de uma degenerescência extra dos elétrons/buracos no grafeno, atribuída à quiralidade dessas partículas nesse material.

Para análises de efeito Hall no regime quântico, as amostras são submetidas a campos magnéticos intensos enquanto as resistividades longitudinais e transversais são monitoradas. Isto faz com que o espectro de energia dos portadores de carga se abra em níveis de Landau, espaçados por  $\hbar\omega_c$ , onde  $\omega_c = q_0B/m_c$ , e  $m_c$  é massa de ciclotron. Em um gás bidimensional de portadores de carga esses níveis de Landau dão origem ao efeito Hall quântico (EHQ), que aparece na forma de platôs nas curvas de  $\rho_{xy}(B)$  ou  $\rho_{xy}(V_g)$ , e às oscilações Shubnikov-de Haas (OSdH), que aparecem nas curvas de  $\rho_{xx}(B)$  ou  $\rho_{xx}(V_g)$ , onde  $\rho_{xx}$  é a resistividade longitudinal e  $\rho_{xy}$  é a resistividade transversal medidas a  $B \neq 0$  [23]. Os gráficos da figura 3.6a, foram publicados por Novoselov *et al* [3] e mostram os resultados de OSdH em amostras de MCG, obtidas através de medidas de  $\rho_{xx}$  em função de  $B$  com  $n$  constante. Essas oscilações são periódicas em  $1/B$  e para se determinar o período delas, plota-se o valor de  $1/B$  correspondente a cada mínimo em função de um índice  $N$ , inteiro. O valor de  $B_F$  é determinado a partir da regressão linear desse gráfico (fig 3.6b). Fazendo-se a mesma análise para diferentes valores de  $n$ , verifica-se experimentalmente a dependência linear entre a frequência fundamental das OSdH  $B_F$  e  $n$  (fig 3.6c), que é idêntica para elétrons e buracos, indicando que as bandas de valência e de condução do grafeno são simétricas em torno do ponto de neutralidade, como previsto teoricamente (ver seção 1.1). Essa linearidade também é uma evidência do caráter estritamente bidimensional do gás de portadores de carga do MCG [1]. Sabendo-se que  $B_F/n = \Phi_0/g = 1,04 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ , onde  $\Phi_0 = h/q_0 = 4,14 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$  é o quantum de fluxo magnético e  $g$  é a degenerescência do sistema, podemos concluir através da regressão linear do gráfico de  $B_F$  e  $n$ , que no grafeno  $g = 4$  o que pode ser atribuído às duplas degenerescências de spin e de vale nesse material [3].

O gráfico da figura 3.6a, revelam, também, uma anomalia na periodicidade das OSdH. Ao contrário do que é observado em gases bidimensionais de portadores de carga tradicionais, as

OSdH observadas em amostras de MCG apresentam uma fase de  $\frac{1}{2}$ . Isso pode ser visto no gráfico da fig 3.6a, onde está mostrado que essas curvas são caracterizadas por apresentar um fator de preenchimento ( $\nu$ ) inteiro nos máximos de oscilações (fig 3.6a), ao contrário do que acontece em amostras cujos portadores de carga são convencionais e apresentam  $\nu$  inteiro nos mínimos das OSdH. O mesmo pode ser visto nas análises de periodicidade da fig 3.6b, que foram feitas atribuindo índices inteiros aos mínimos das oscilações. Em condutores convencionais, quando a

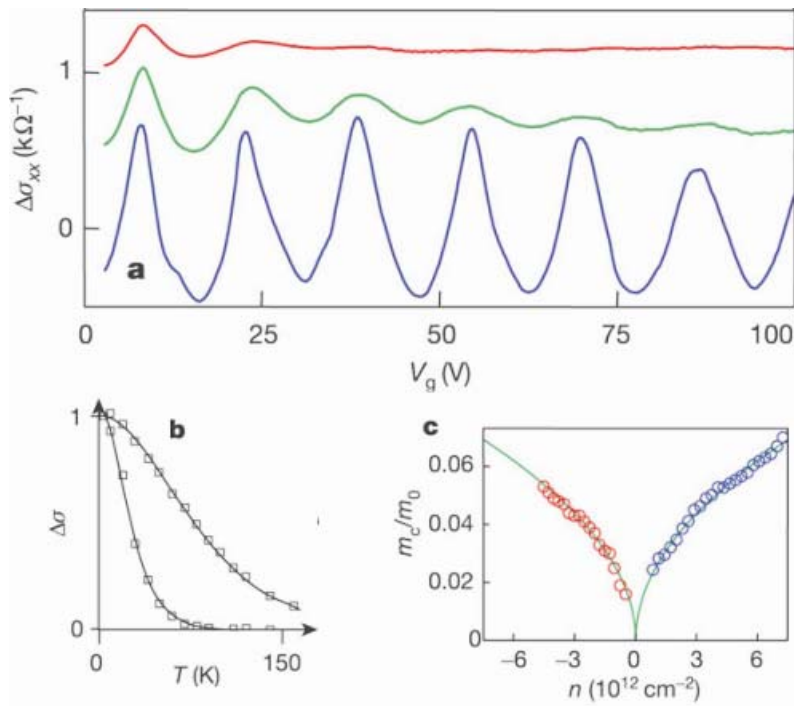


regressão linear dessas curva é extrapolada para  $1/B = 0$ ,  $N$  será igual a zero também (linha preta). Contudo, no grafeno obtemos  $N = \frac{1}{2}$  (em vermelho), enfatizando o aparecimento dessa fase. [3].

**Figura 3.6:** **a** – Oscilações Shubnikov-de Haas.  $\rho_{xx}$  em função de  $B$ , para  $V_g = -60$  V e  $T = 10$  K. **b** - Análise de periodicidade para um MCG (vermelho) e para um filme ultrafino de grafite cujo  $B_F$  é semelhante (preto). **c** -  $B_F$  em função de  $n$ , para

elétrons (círculos azuis) e buracos (círculos vermelhos). Regressão linear em verde. Estes gráficos foram retirados da ref. 3.

Medidas de oscilações Shubnikov-de Haas também podem ser obtidas a campo magnético constante, variando-se a densidade de portadores de carga por meio de variações na tensão de porta. Os gráficos da figura 3.4a mostram como a amplitude das OSdH,  $\Delta\sigma_{xx}$  variam em função de  $V_g$  a diferentes temperaturas, demonstrando outra característica não usual em amostras de MCG. As oscilações de maior  $n$  desaparecem mais rapidamente que as oscilações de menor  $n$ , diferentemente do que acontece em condutores tradicionais, em que a relação de dispersão parabólica resulta em uma massa de cíclotron que é independente da concentração de portadores de carga. A variação da amplitude das oscilações em função de  $T$  foram obtidas para diferentes valores de  $n$  e ajustadas segunda a expressão  $T/\sinh(2\pi^2 K_B T m_c / \hbar q_0 B)$ , de onde foram obtidos o valores da massa de cíclotron dos portadores (fig 3.7b). Os resultados dessa análise, feita para diversos valores de  $n$  (fig. 3.7c), demonstra que, em amostras de MCG,  $m_c$  é proporcional a  $n^{1/2}$ .



**Figura 3.7:** **a** – amplitude das OSdH em função de  $V_g$ , para  $B = 12$  T e obtidas a 20 K (azul), 80 K (verde) e 140 K (vermelho). **b** – comportamento da amplitude das OSdH em função de  $T$ , para o primeiro e o ultimo nível de Landau mostrado em **a**. **c** – massa de ciclotron em função de  $n$  obtidas para elétrons (círculos azuis) e buracos (círculos vermelhos). A linha verde é referente ao ajuste de  $m_c \propto n^{1/2}$ . Estes gráficos foram retirados da ref. 3.

Para explicarmos esse comportamento da massa de ciclotron, apresentado no gráfico da figura 3.7c, primeiramente levamos em consideração que no espaço de momento, a área de uma órbita de ciclotron com energia de Fermi  $E(k)$  é dada por

$$S(E) = \pi k^2. \quad (3.1)$$

A partir da expressão semiclássica para a periodicidade das oscilações Shubnikov de-Hass [24]

$$B_F = \frac{\hbar}{2\pi} S(E), \quad (3.2)$$

comparada a expressão obtida experimentalmente

$$B_F = \frac{\hbar}{4q_0} n, \quad (3.3)$$

vemos que  $S$  é diretamente proporcional a  $n$ . Utilizando a proporcionalidade entre  $m_c$  e  $n$  que foi obtida experimentalmente,  $m_c \propto n^{1/2}$ , concluímos que  $S \propto m_c^2$ . Comparando esse resultado com a expressão semiclássica para a massa de ciclotron [24],

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S(E)}{\partial E}, \quad (3.4)$$

pode-se concluir que  $S \propto E^2$  e, a partir da equação 3.1, obtemos que  $E$  é diretamente proporcional a  $k$ . Sendo assim, podemos dizer que a relação  $m_c \propto n^{1/2}$ , que foi obtida experimentalmente é uma prova da relação de dispersão linear

$$E = \hbar v_F k, \quad (3.5)$$

que foi obtida teoricamente, conforme apresentamos na seção 1.1.

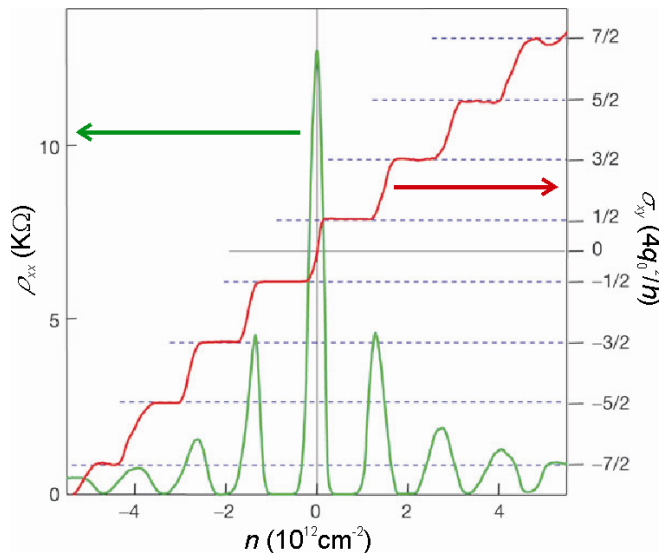
A partir de (3.5), reescrevemos  $S(E)$  da equação 3.1 e aplicamos (3.4). Dessa forma, podemos deduzir que  $m_c = E/v_F^2$ . Aplicamos essa relação relativística da massa de ciclotron no

grafeno, à expressão semiclássica para a periodicidade as OSdH (eq. 3.2) e comparamos o resultado com a expressão (3.3), o que nos leva a concluir que

$$m_c = \sqrt{\frac{\hbar^2}{4\pi v_F^2}} n. \quad (3.6)$$

Ajustando-se a curva de  $m_c$  em função de  $n$ , mostrada na figura 3.4c, com a equação 3.1, obtém-se que a velocidade de Fermi no grafeno é aproximadamente  $10^6$  m/s. Este valor é o mesmo obtido a partir da aproximação do hamiltoniano efetivo do grafeno (eq. 1.8) [3,4].

Nas figuras 3.6a-b vimos que os dispositivos feitos a base de MCG apresentam uma anomalia nas medidas de magnetotransporte, que é refletida através da adição de uma fase nas OSdH. Essa mesma anomalia é corroborada pelas medidas de efeito Hall quântico, apresentadas na figura 3.8. Esse efeito é observado em gases bidimensionais de portadores de carga sob a forma de platôs que aparecem nas medidas de condutividade Hall,  $\sigma_{xy}$  (curva em vermelho), toda vez que a energia de Fermi encontra-se entre níveis de Landau. Os valores da condutividade Hall, nesses platôs são dadas por  $\sigma_{xy} = \nu g q_0^2/h$  ( $\nu$  é o fator de preenchimento e  $g$  é a degenerescência) e em um gás de Férmions convencionais  $\nu$  apresenta valores inteiros [23]. Contudo, amostras de MCG apresentam uma sequência de platôs Hall com valores de  $\nu$  semi-inteiros, além de apresentarem um nível de Landau com energia nula [3,4]. Os picos de  $\rho_{xx}$  em função de  $n$  (em verde na fig. 3.7), marcam as posições nos níveis de Landau, que são igualmente espaçados por  $\Delta n = 4Bq_0/h$ , que representa degenerescência de cada nível.



**Figura 3.8:** Medidas de oscilações Shubnikov-de Haas (verde) e efeito Hall quântico (vermelho) em função da densidade de portadores de carga ( $n = \alpha V_g$ ), obtidas a 4 K e 14 T em uma amostra de monocamada de grafeno (retirado da ref. 3).

Medidas de EHQ e OSdH em função de  $V_g$ , a  $B$  constante, são rápidas de serem obtidas e analisadas. Além disso, essas medidas nos permitem a ter acesso a informações quanto ao nível de Landau com energia nula, o que não ocorre em medidas em função de  $B$  a  $V_g$  constante. Dessa forma, esse tipo de medida se mostra ideal para se identificar os dispositivos feitos à base de MCG, que apresentam uma sequência semi-inteira de platôs Hall igualmente espaçados e um nível de Landau com energia igual a zero. Essas anomalias podem ser explicadas por efeitos de quiralidade no gás de elétrons desse material [3]. Maiores detalhes sobre essa quiralidade serão apresentados na seção 3.6.

### 3.5 – Magnetotransporte em amostras de BCG.

Assim como as amostras de MCG, as amostras de BCG também apresentam anomalias nas curvas de magneto transporte. Na fig 3.9, são mostradas curvas de  $1/R_{xy}$  (em preto) e  $R_{xx}$  (em vermelho) em função de  $V_g$ , que foram obtidas a 4 K e 15 T em uma amostra de BCG. Essas curvas evidenciam a presença de um nível de Landau com energia igual a zero, que é duplamente degenerado. Análises de magnetoresistência em BCG foram primeiramente apresentadas por Novoselov et al, em 2006 [5].

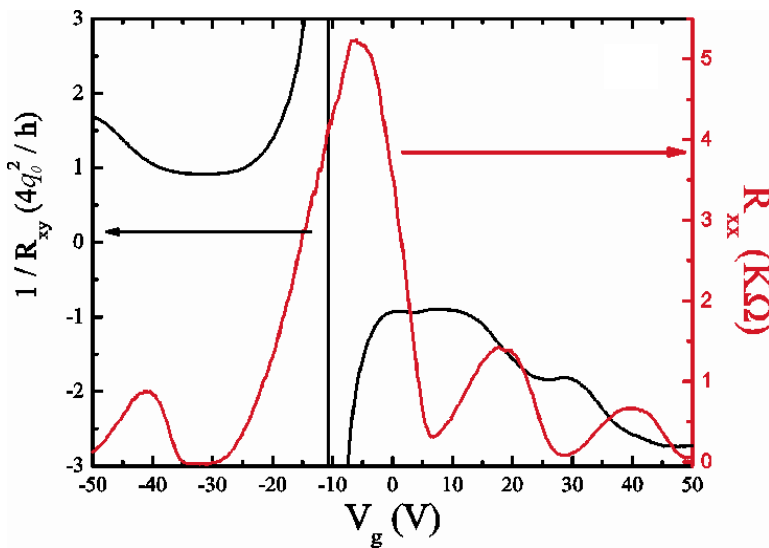


Figura 3.9: - O inverso da resistência Hall (preto) e resistência longitudinal (vermelho), a 15 T e 4 K, medidas na amostra da figura 3.1b.

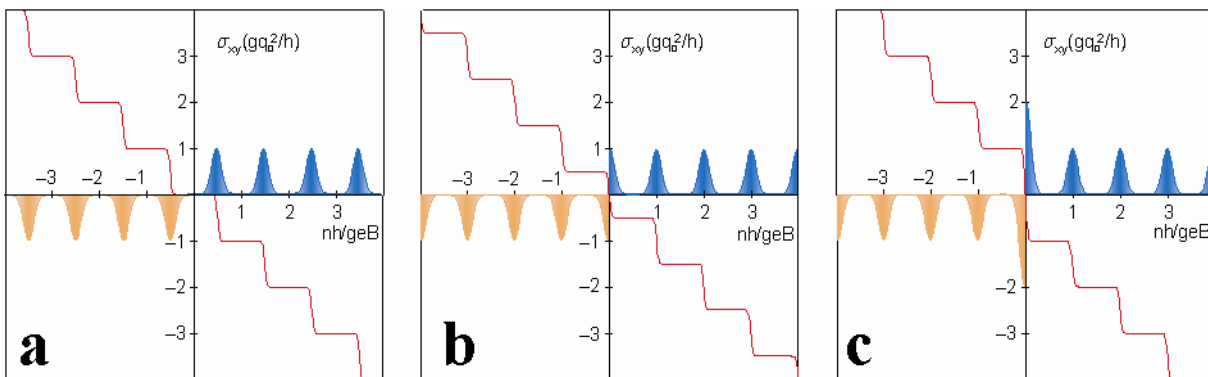
Diferente das amostras de MCG, os cálculos de estrutura de banda, apresentados na seção 1.2, mostram relação de dispersão da bicamada de grafeno não pode ser descrita por uma relação linear com  $k$ . Ao contrário do grafeno, a estrutura desse material apresenta vales das bandas de condução (topos das bandas de valência) parabólicos, semelhante ao de condutores convencionais. Sendo assim, é plausível esperar que a sequência de platôs Hall seja determinada por fatores de preenchimento inteiros, o que está confirmado pelo gráfico de efeito Hall quântico, apresentado em preto na figura 3.9, que mostra os platôs Hall, cujos valores do inverso da resistividade desses platôs são múltiplos inteiros de  $4q_0^2/h$ . Contudo, também foi visto que o hamiltoniano efetivo (eq. 1.12) do BCG é quiral e, assim como em amostras de MCG, essa quiralidade causa anomalias no efeito Hall quântico (fig 3.9) e nas oscilações Shubnikov-de Haas (fig 3.9) características de amostras de BCG.

A figura 3.9 mostra que a sequência de platôs Hall são descritos pela equação  $\sigma_{xy} = \nu 4q_0^2/h$ , onde  $\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ , em que o sinal é positivo (negativo) para buracos (elétrons). Esses platôs são igualmente espaçados por  $4q_0^2/h$ , exceto entre os platôs  $\nu = +1$  e  $\nu = -1$ , cujo espaçamento é duas vezes maior que o dos demais. Isso ocorre devido à presença de um nível de Landau, com energia nula, que é duplamente degenerado [5,25], o que é corroborado pelas OSdH, mostradas na figura 3.9, onde a degenerescência de estados de cada nível de Landau é  $\Delta n = 4Bq_0/h$ , exceto para o nível de Landau com energia igual a zero, cuja degenerescência é  $8Bq_0/h$ . Assim

como no MCG, essa anomalia também é um efeito da quiralidade desse material [5,25], o que será melhor explicado na próxima seção.

### 3.6 – Férmons quirais em um campo magnético.

Como vimos nas seções anteriores, medidas de efeito Hall quântico e de oscilações Shubnikov-de Haas em amostras de monocamada e bicamada de grafeno apresentam anomalias quando comparadas com medidas feitas em amostras de gases bidimensionais de elétrons em semicondutores convencionais. A figura 3.10 ilustra a diferenças entre a sequência dos platôs Hall e uma representação esquemática dos níveis de Landau de um gás de férmons não quiral (a), de umas amostras de MCG (b) e de uma amostra de BCG (c), evidenciando a presença de um nível de Landau com energia nula e a sequência de platôs cujo fator de preenchimento é semi-inteiro que é observada nas amostras de MCG. A figura também mostra o nível de Landau duplamente degenerado, que aparece na medidas EHQ e OSDH feitas em amostras de BCG. Essas anomalias podem ser utilizadas para se distinguir essas amostras. Nessa seção, discutiremos a origem dessas anomalias sob o ponto de vista da quiralidade desses sistemas. Isso foi mostrado por McCann e Fal'ko, em 2006 [25] e, posteriormente, foi utilizada por Novoselov *et al* [5] para se explicar seus resultados obtidos em amostras de BCG.



**Figura 3.10:** Ilustração esquemática dos níveis de Landau da condutividade Hall, obtidos em um gás de férmons convencional, cujas banda de valência e banda de condução são simétricas (a), em amostras de camada única de grafeno (b) e em amostras de bicamada de grafeno (c). Esta figura foi retirada da ref 5.

Níveis de Landau aparecem em um gás de portadores de carga quando esse é submetido à ação de um campo magnético que modifica o momento das partículas que compõem esse gás, pela ação de um potencial vetor ( $\mathbf{A}$ ), perpendicular a direção de  $\mathbf{B}$ . O espectro de energia dessas partículas passa a apresentar autovalores discretos, descritos por  $E_N = (N + 1/2)\hbar\omega_c$ , onde  $N$  é um índice inteiro associado ao autoestado medido [23]. Em gás de portadores de carga bidimensional, esses níveis de Landau dão origem ao efeito Hall quântico e, em condutores convencionais, o menor nível medido tem energia igual  $E_0 = 1/2\hbar\omega_c$ , justificando o fato de não serem observados níveis de Landau com energia nula nesses materiais (fig. 3.10a).

Para compreendermos as anomalias observadas nas amostras de MCG e BCG, introduziremos a família de hamiltonianos quirais, escritos na base de dois pseudospinores,

indexados por  $\xi$ , pela equação  $H_J = F_{\xi}(|\mathbf{p}|)\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}$ , onde  $J$  é o grau de quiralidade,  $F(\mathbf{p}) = \sqrt{E(\mathbf{p})/v_F}$ ,  $\mathbf{p} = \hbar p \cos\varphi + \hbar p \sin\varphi$ ,  $\mathbf{n} = \hat{x} \cos\varphi + \hat{y} \sin\varphi$  e  $\boldsymbol{\sigma}$  é um vetor construído a partir das matrizes de Pauli. Uma evolução adiabática das partículas descritas por esse hamiltoniano, quando acompanhadas por uma rotação do  $\mathbf{p}$  por um ângulo  $\varphi$ , representa uma rotação do eixo  $\mathbf{n}$  por um ângulo de  $J\varphi$ . Dessa forma, uma rotação em torno de um ciclo fechado no espaço dos momentos, resulta a aparecimento de uma fase de Berry de  $J\pi$  na função de onda dessas quasipartículas. Conforme apresentado por McCann e Fal'ko, esses hamiltonianos podem ser escritos na forma matricial

$$H_J = F_{\xi}(\hat{n}^{\dagger} \hat{n}) \begin{bmatrix} 0 & (\xi \hat{n}^{\dagger})^J \\ (\xi \hat{n})^J & 0 \end{bmatrix} F_{\xi}(\hat{n}^{\dagger} \hat{n}), \quad (3.2)$$

onde  $\hat{n} = p_x + ip_y$ . Comparando o hamiltoniano da equação 3.2 com os hamiltonianos efetivos que descrevem a MCG e a BCG (eq. 1.8 e eq. 1.12, respectivamente), vemos que os portadores de carga desses materiais podem ser descritos como partículas quirais, cujo grau de quiralidade é  $J=1$  para o MCG e  $J=2$  para o BCG. Os pseudospinores desse hamiltoniano são descritos na base das amplitudes eletrônicas nas subredes A e B da MCG, ou A2 e B1 na BCG (figs. 1.2 e 1.6). De forma que  $\psi_{\xi=+1} = (\varphi_A, \varphi_B)$  está associado ao ponto K da primeira zona de Brillouin, enquanto  $\psi_{\xi=-1} = (\varphi_B, \varphi_A)$  está associado ao K'. No grafeno, a fase de Berry está associada à rotação dos pseudospins, que ocorre quando as quasipartículas se movem repetitivamente entre as diferentes subredes.

Sob a ação de um campo magnético, os operadores  $\hat{n}^{\dagger}$  e  $\hat{n}$ , modificados pela ação de  $A$  e se tornam são os operadores levantadores e abaixadores respectivamente, de forma que:  $\hat{n}\psi_N = \sqrt{N}\psi_{N-1}$  e  $\hat{n}^{\dagger}\psi_N = \sqrt{N+1}\psi_{N+1}$ . Em outras palavras, a ação do operador abaixador, leva a quasipartícula a um estado anterior ao estado original de índice  $N$ , cujo autovalor é decrescido por  $\hbar\omega_c$  do autovalor  $E_N$  original, enquanto o levantador leva a partícula a um autoestado superior, cujo autovalor  $E_N$  acrescido por  $\hbar\omega_c$ . O operador  $\hat{n}^{\dagger}\hat{n}$  atua na função de onda sem modificar o índice do nível de Landau a ela associado e  $\hat{n}\psi_0 = 0$ . A partir dessas propriedades dos operadores, é possível perceber que  $\hat{n}^J\psi_{N < J} = 0$ , de onde concluímos que uma quasipartícula de grau de quiralidade igual a  $J$  possui  $J$  autoestados degenerados com energia nula.

Ao aplicamos o operador  $\hat{n}$  em  $\psi_0$  a um portador de carga de um MCG, cujo grau de quiralidade é  $J=1$ , podemos observar que o nível de Landau associado a esse nível tem autovalor de energia  $E_{N=0} = 0$ . Os níveis conseguintes são acrescidos de  $\hbar\omega_c$ , onde  $\omega_c = q_0B/m_c$ . Contudo a massa de ciclotron desse material varia com a densidade de portadores de carga e é determinada pela relação relativística  $m_c = E/v_F^2$  [3]. Com isso, concluímos que a sequência de níveis de Landau

dever ser descrita pela forma  $E_N = \pm v_F \sqrt{\hbar q_0 B_z N}$ , onde os sinais + e - são aplicados a níveis de elétrons e níveis de buracos respectivamente [4]. Essa nova sequência resulta nas anomalias do EHQ e das OSdH, que são observadas em dispositivos feitos a base grafeno (fig. 3.10b).

Aplicando a mesma análise para dispositivos de BCG, cujo  $J=2$ . Vemos que, sob a ação de um campo magnético, esse material nível de Landau para  $E=0$ , que, nesse caso, é duplamente degenerado. Isso pode ser verificado como efeito de sua quiralidade, fazendo  $H_2 \psi_0 = H_2 \psi_1 = 0$  e a sequência completa desses níveis pode ser descrita aproximadamente pela expressão  $E_N \approx \pm \hbar \omega_c \sqrt{N(N-1)}$  [5,25]. Isso justifica as anomalias medidas no magnetotransporte do BCG, que está ilustrada pela figura 3.10c.

### 3.7 – Referências do capítulo 3

- 1 - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **306**, 666-669 (2004).
- 2 - K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. *Two-dimensional atomic crystal*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 10451 (2005).
- 3 - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature **438**, 197-200 (2005).
- 4 - Y. Zhang, Y. Tan, H. L. Stormer, P. Kim. *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature **438**, 201-204 (2005).
- 5 - K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A. K. Geim. *Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene*. Nat. Phys. **2**, 177-180 (2006).
- 6 - T. J. Booth, P. Blake, R. R. Nair, D. Jiang, E. W. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim. *Macroscopic Graphene Membranes and Their Extraordinary Stiffness*. Nano Lett. **8**, 2442-2446 (2008),
- 7 - M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, E. D. Williams. *Atomic Structure of Graphene on SiO<sub>2</sub>*. Nano Lett. **7**, 1643–1648 (2007).
- 8 - L. J. van der Pauw. *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Research Reports **13**, 1–9 (1958).
- 9 - F. Schedin, A.K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson & K.S. Novoselov. *Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene*. Nat. Mater. **6**, 652-655 (2007).
- 10 - S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer*. Phys. Rev. Lett. **100**, 016602 (2008).
- 11 - J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, M. Ishigami. *Charged-impurity scattering in graphene*. Nat. Phys. **4**, 377-381 (2008).
- 12 - J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer. *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on : SiO<sub>2</sub>*. Nat. Nanotechnol. **3**, 206-209 (2008).

- 13 - E. H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma. *Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers*. Phys.Rev. Lett. **98**, 186806 (2007).
- 14 - M. I. Katsnelson and A. K. Geim. *Electron scattering on microscopic corrugations in graphene*. Phil. Trans. R. Soc. A **366**, 195-204 (2008).
- 15 - T. Dürkop, S. A. Getty, Enrique Cobas, M. S. Fuhrer. *Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes*. Nano Letters **4**, 35–39 (2004).
- 16 - T. Stauber, N.M.R. Peres, and F. Guinea. *Electronic transport in graphene: A semiclassical approach including midgap states*. Phys. Rev. B **76**, 205423 (2007)
- 17 - S. Fratini, F. Guinea. *Substrate-limited electron dynamics in graphene*. Phys.Rev.B **77**, 195415(2008).
- 18 - E. Mariani, F. von Oppen. *Flexural Phonons in Free-Standing Graphene*. Phys. Rev. Lett. **100**, 076801 (2008).
- 19 - J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth. *The structure of suspended graphene sheets*. Nature **446**, 60-63 (2007)
- 20 - J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk. *Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene*. PhysRevLett **98**, 166802 (2007).
- 21 - L. M. Malard, D. C. Elias, E. S. Alves, and M. A. Pimenta. *Observation of Distinct Electron-Phonon Couplings in Gated Bilayer Graphene*. Phys. Rev. Lett. **101**, 257401 (2008).
- 22 - K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, G. Fundenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer. *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications **146**, 351-355 (2008).
- 23 - R. E. Prange and S. M. Girvin, *The quantum hall effect*. New York; Berlin: Springer-Verlag, 37-46 (1987).
- 24 - N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. New York: Thomson Learning, 224-234 (1976).
- 25 - E. McCann and V. I. Fal'ko, *Landau-level degeneracy and quantum Hall effect in a graphite bilayer*. Phys. Rev. Lett. **96**, 086805 (2006).

## Capítulo 4 – Hidrogenação do Grafeno

Neste capítulo, iremos apresentar resultados de transporte e magnetotransporte, espectroscopia Raman e nano difração de elétrons realizados em amostras de grafeno hidrogenadas. Essa hidrogenação é produzida por meio de um plasma frio de hidrogênio, de forma que, átomos de hidrogênio se ligam aos átomos de carbono da rede cristalina do grafeno, modificando as hibridizações de  $sp^2$  para  $sp^3$ . Essas modificações não destroem a estrutura do tipo favos de mel, mas produzem uma redução na condutividade e uma mudança do parâmetro de rede, observadas por meio de medidas elétricas e de difração de elétrons, respectivamente.

Além do processo de quimissorção dos átomos de hidrogênio, observa-se, também, a dessorção desses átomos quando o grafeno hidrogenado passa por um tratamento térmico, e o estado original das amostras é quase completamente restabelecido. Medidas de espectroscopia Raman, corroboram os resultados de transporte e de difração de elétrons, demonstrando que o processo de hibridização do grafeno produz defeitos na rede cristalina, enquanto o aquecimento das amostras hidrogenadas remove esses defeitos. Em um trabalho realizado em paralelo, Ryu *et al* [1] hidrogenaram grafeno por meio da decomposição de um filme de silsesquioxano de hidrogênio, que cobria as amostras. Essa decomposição ocorre devido à exposição da resina em um feixe de elétrons. As medidas de espectroscopia Raman apresentadas nessa publicação corroboram os resultados obtidos em nosso trabalho.

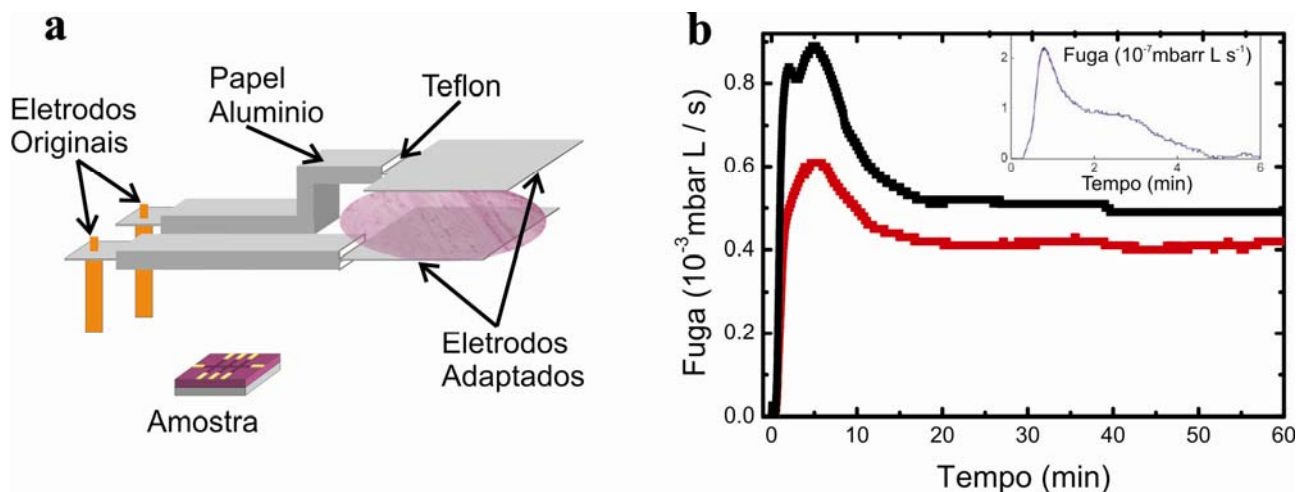
Desta forma demonstramos que o grafeno pode ser utilizado como anteparo para demais materiais, pois, devido sua incrível rigidez mecânica, mudanças estruturais nesse material podem acontecer sem que ele seja destruído. Também foi demonstrado que o grafeno pode absorver e dessorver átomos de hidrogênio a um baixo custo energético, o que, além de ser uma forte evidência da possibilidade de síntese do grafeno [2], faz desse material forte candidato para a construção de dispositivos de estocagem de hidrogênio.

Este trabalho foi realizado por mim na Universidade de Manchester durante o estágio de doutorado sanduíche no grupo dos professores Geim e Novoselov, e teve a colaboração de várias pessoas. Eu fiz o processo de hidrogenação das amostras e também a caracterização por transporte e magnetotransporte. R. R. Nair realizou medidas de difração de elétrons utilizando um microscópio eletrônico de transmissão; A. C. Ferrari caracterizou as amostras por espectroscopia Raman; D. W. Boukahvalov e M. I. Katsnelson realizaram cálculos teóricos; S. V. Morozov fez parte das medidas de transporte; T. M. G. Mohiuddin, P. Blake e M. P. Halsall se incumbiram da produção e do processamento das amostras.

## 4.1 – Hidrogenação

A hidrogenação das amostras utilizadas nesse trabalho foi realizada utilizando um plasma frio de 10% hidrogênio diluído em argônio, excitado entre dois eletrodos de alumínio, sob tensão contínua. Esse equipamento foi construído por mim, a partir da modificação de uma câmara de deposição por *sputtering*, que teve seus eletrodos originais substituídos. Esta câmara é evacuada com uma bomba difusora até uma pressão da ordem de  $10^{-6}$  mbar. Uma válvula reguladora permite a entrada do gás desejado e, dessa forma a pressão do plasma é regulada. A amostra é inserida no interior da câmara e evacuada até a pressão de base. Em seguida, a câmara é preenchida com o gás que compõe a atmosfera do plasma e é novamente evacuada até  $10^{-6}$  mbar. Esse processo de purga é repetido por mais duas vezes, a fim de se remover outros gases. Em seguida o gás é inserido de forma controlada, a fim de se obter uma pressão de aproximadamente 0,1 mbar. Essa é a menor pressão que conseguimos obter um plasma de hidrogênio/argônio, garantindo assim um plasma mais uniforme e com íons mais energéticos.

Cada um dos eletrodos adaptados, mostrados na figura 4.1a, foi feito utilizando chapa de alumínio de ~2 mm de espessura e a área útil era uma placa quadrada de 5 cm de lado. Toda a extensão desse eletrodo, com exceção da placa quadrada, foi coberta por várias camadas de fita teflon até uma espessura de aproximadamente 0,5 cm e, em seguida, coberta com papel alumínio, que era aterrado. Esses eletrodos foram colocados na câmara substituindo os eletrodos originais, de forma que as placas quadradas ficassem localizadas no centro da câmara. A distância entre as placas é de aproximadamente 2 cm e a tensão aplicada nelas é a mínima necessária para se obter o plasma, que se forma entre elas. A tensão não pode ser aumentada, pois, mesmo que as placas de alumínio estejam isoladas e aterradas, o plasma pode ser excitado entre regiões indesejadas no interior da câmara, o que também ocorre com o aumento da pressão. Esse equipamento, ainda que rudimentar, foi extremamente eficaz no processo de hidrogenação das amostras.



**Figura 4.1:** **a** – Ilustração dos eletrodos adaptados, que foram utilizados em nosso sistema de hidrogenação. Esses eletrodos foram feitos com chapas de alumínio, terminadas em duas placas quadradas. O plasma é formado entre essas placas. Para se evitar a formação de plasma em outras regiões dos eletrodos, elas foram cobertas com fita teflon e papel alumínio. A amostra é colocada a ~30 cm da região do plasma. **b** – Leitura no detector de fuga da taxa de dessorção de hidrogênio molecular em função do tempo, para amostras de grafite natural que foram submetidas ao plasma (preto) e para amostras que não foram submetidas ao plasma (vermelho). Inserido em **b**, temos leitura do detector de fuga em função do tempo, do hidrogênio molecular dessorvido da superfície de um filme policristalino de grafeno hidrogenado.

Para sabermos se a hidrogenação das amostras seria induzida pelo plasma, 300 mg de grafite natural foram aquecidos a 400°C em atmosfera de hidrogênio/argônio durante 4 horas. Este é um procedimento padrão que visa à remoção de possíveis resíduos orgânicos da superfície das amostras [3,4]. Espera-se que após essa limpeza, moléculas de hidrogênio fiquem absorvidas no grafite. Em seguida esse grafite natural foi submetido ao plasma de hidrogênio por 30 min. Após o tratamento com o plasma de hidrogênio, as amostras foram aquecidas, sob vácuo, a uma temperatura de ~200°C. Durante esse aquecimento, a quantidade de hidrogênio dessorvido era medida com um detector de fuga ligada à câmara de aquecimento. Este detector de fuga tem um espectrômetro de massa, capaz de medir presença de partículas cuja massa é igual a do hidrogênio molecular.

A curva preta da figura 4.1b, mostra um gráfico da leitura de taxa de vazão de hidrogênio molecular em função do tempo, que é medido pelo detector de fuga durante o aquecimento do grafite hidrogenado. Em vermelho, temos a taxa de vazão de hidrogênio de uma amostra que foi apenas limpa na atmosfera de hidrogênio/argônio e não foi submetida ao plasma. Observa-se que para ambas as amostras - que foi submetida ou não ao plasma - indicaram dessorção de hidrogênio. Contudo, a contagem de hidrogênio era sempre maior para amostras que foram submetidas ao plasma. Esse resultado sugere que houve hidrogenação na amostra submetida ao plasma.

Para detectamos a presença de hidrogênio em grafeno, uma amostra foi preparada a partir de flocos de grafeno suspensos em dimetilformamida, que foram obtidos a partir da esfoliação

mecânica de grafite natural em banho ultrassônico. Essa suspensão é depositada sobre a superfície de um substrato de Si/SiO<sub>2</sub> e, após a secagem do solvente, um filme ultrafino policristalino de grafite fica depositado por toda a superfície do substrato [5,6]. Essa amostra foi exposta ao plasma de hidrogênio por 2 h e, em seguida, foi aquecida a 350°C. O gás dessorvido durante o aquecimento foi monitorado por um detector de fuga, configurado para medir a massa do hidrogênio molecular. O resultado foi semelhante obtido com o grafite natural não esfoliado, ou seja, uma grande quantidade de hidrogênio foi dessorvida do grafite, enquanto este foi aquecido. Outra amostra, preparada da mesma forma, foi submetida a um plasma de argônio puro e a análise do hidrogênio dessorvido de sua superfície, apresentou uma leitura no detector de fuga inferior a  $5 \times 10^{-8}$  mbar L/s o que pode ser atribuído a hidrogênio molecular adsorvida na amostra ou da própria câmara de aquecimento. O gráfico inserido na figura 4.1b mostra o resultado que se obtém subtraindo-se da medida de hidrogênio dessorvida da superfície da amostra que foi submetida ao plasma da mistura de hidrogênio a medida obtida para a amostra que foi submetida ao plasma de argônio puro. Assim como os resultados obtidos com grafite natural, esses resultados indicam a presença de hidrogênio na amostra, mas não podemos concluir nada relativo à quimissorção. O teste feito com o filme de grafeno foi realizado por Blake.

A tentativa seguinte foi de hidrogenar amostras de grafeno depositadas por clivagem micromecânica e processadas na forma de ponte Hall. Este procedimento começou de forma bem catastrófica, onde vários dispositivos que foram colocados sobre os eletrodos da câmara de hidrogenação foram destruídos pela indução de um campo elétrico estático e pelos íons de argônio. Tentativas de isolar os dispositivos das placas de alumínio também foram mal sucedidas e, por isso, decidimos colocá-los a 30 cm dos eletrodos, e submetendo-os a tratamentos prolongados no plasma. Devido à forma rudimentar com a qual o equipamento de hidrogenação foi construído, foi muito difícil determinar uma dosagem baseada no tempo de exposição das amostras. Realizamos medidas de resistência elétrica após intervalos de 30 min e verificamos que, aparentemente, os valores medidos não apresentavam grandes variações após 2 h de exposição. Esse tempo foi utilizado como referência para todas as nossas medidas, embora, em alguns casos, esse tempo tenha sido modificado a fim de se garantir maior ou menor uniformidade no processo de hidrogenação.

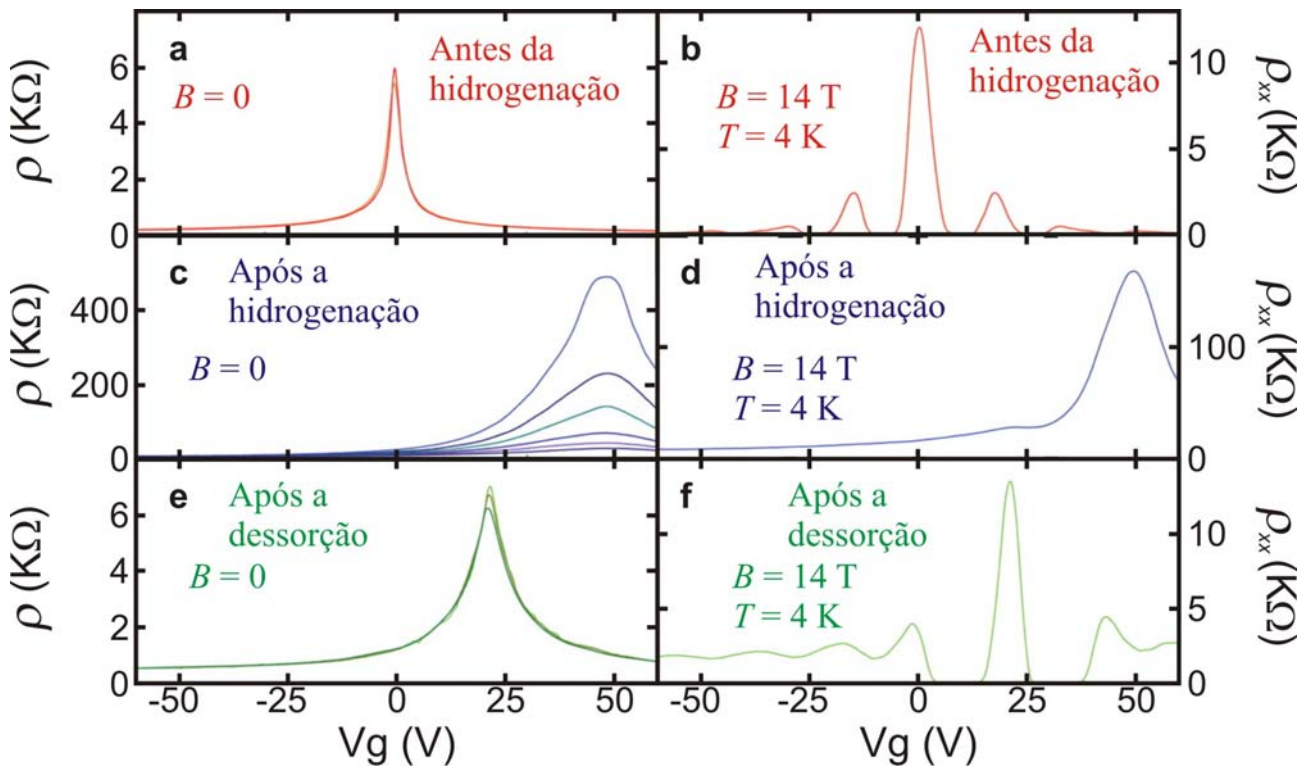
Nesse trabalho, três diferentes conjuntos de amostras foram preparados seguindo as exigências que cada técnica de caracterização apresenta. As amostras para medidas de Raman e de transporte elétrico foram obtidas por clivagem micromecânica de grafite natural sobre substratos de Si/SiO<sub>2</sub>, com 300 nm de espessura de óxido. As amostras para medidas de transporte elétrico foram processadas na forma de pontes Hall com 1 μm de largura, utilizando litografia por feixe eletrônico. As amostras que foram utilizadas para medidas de difração de elétrons foram obtidas por clivagem micromecânica de grafite sobre substratos de Si cobertos com uma camada de 90 nm de PMMA.

Em seguida, essas amostras foram processadas na forma de membranas suspensas sobre um suporte de cobre, que pode ser colocado no microscópio eletrônico de transmissão [7]. As técnicas de clivagem micromecânica e de processamento de dispositivos foram descritas nas seções 2.1-2 dessa tese.

Antes de serem medidas pela primeira vez, cada amostra foi aquecida a 300°C em atmosfera de argônio, por quatro horas, a fim de se remover eventuais impurezas orgânicas depositadas sobre elas [5,6]. Para realizar o processo de hidrogenação, todas as amostras foram submetidas a um plasma de 10% de hidrogênio diluído em argônio, seguindo a referência que estabelecemos, ou seja, durante 2 h em uma pressão de 0,1 mbar. Após serem medidas, as amostras hidrogenadas eram aquecidas a 400°C por 24 h em atmosfera de argônio. Este tratamento térmico promove a dessorção dos átomos de hidrogênio das amostras, como será mostrado nas próximas seções desse capítulo.

## 4.2 – Medidas de transporte e magnetotransporte em amostras de grafeno hidrogenado

A figura 4.2 ilustra o ciclo típico de hidrogenação e dessorção das nossas amostras. Esta figura mostra medidas de resistividade em função da tensão de porta, que foram obtidas em uma amostra de MCG, antes (fig. 4.2a-b) e depois (fig. 4.2c-d) que esta amostra fosse submetida ao tratamento de plasma de hidrogênio, e depois que ela foi submetida ao tratamento térmico de dessorção (fig. 4.2e-f). As medidas das figuras 4.2a, 4.2c e 4.2e, foram obtidas a  $B = 0$  em diferentes temperaturas, enquanto as medidas das figuras 4.2b, 4.2d e 4.2f, foram obtidas a  $B = 14$  T e  $T = 4$  K.

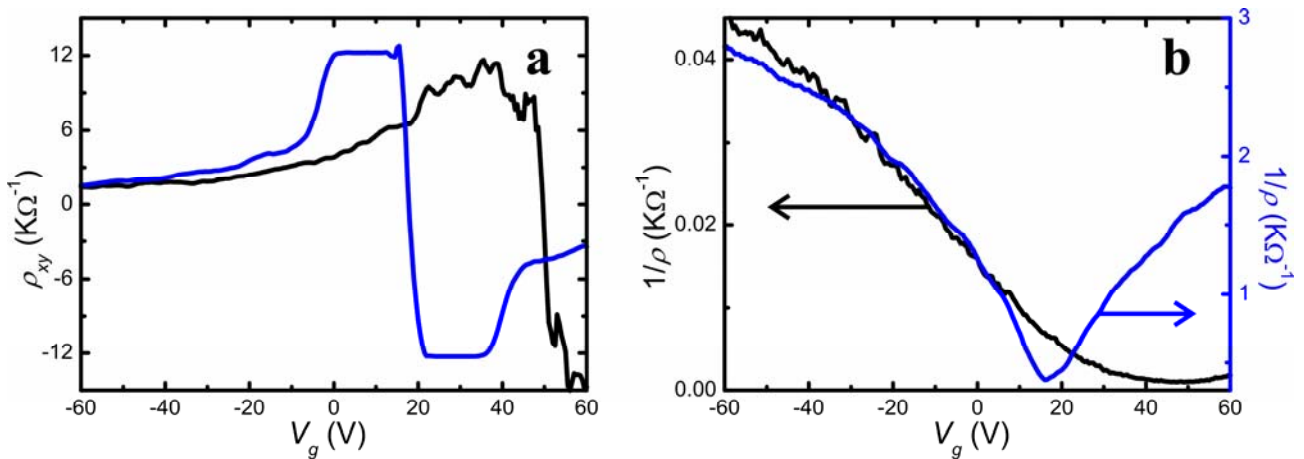


**Figura 4.2:** Medidas de resistividade em função da tensão de porta de dispositivos de grafeno antes e após a hidrogenação, **a** - Medidas a campo magnético nulo e a temperaturas de 40 K, 80 K e 160 K (as curvas se superpõem), antes da hidrogenação e **b** - Medidas a  $B = 14$  T, em  $T = 4$  K (**b**), antes da hidrogenação. **c** - Medidas a  $B = 0$  e  $T = 4$  K, 10 K, 20 K, 40 K, 80 K e 160 K (do maior para o menor valor de  $\rho_{NP}$ ), após a hidrogenação e **d** - Medidas a 14 T e a 4 K, após a hidrogenação. **e** - Medidas a  $B = 0$  e  $T = 40$  K, 80 K e 160 K (do maior para o menor valor de  $\rho_{NP}$ ) após tratamento térmico para dessorção. **f** - Medidas a 14 T e 4 K, após tratamento térmico de dessorção.

Antes da hidrogenação, esse dispositivo apresentava as características normais de uma amostra de MCG, com um pico de  $\rho_{NP} \approx 6$  K $\Omega$  na resistividade em torno do ponto de neutralidade. A posição desse pico ocorre para  $V_g \approx 0$ , indicando que esse dispositivo apresenta baixa dopagem. À medida que aumentamos  $V_g$ , em ambas as polaridades,  $\rho$  decai rapidamente para valores muito menores, da ordem de 100  $\Omega$  (fig. 4.2a). A condutividade dessas amostras,  $\sigma = 1/\rho$ , é uma função praticamente linear de  $V_g$ , de onde obtemos uma mobilidade da ordem de 14000  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Além disso,  $\rho$  em função de  $V_g$  não apresenta grandes mudanças com a temperatura, o que é comum para

amostras de MCG [8]. A curva de magnetoresistividade em função de  $V_g$ , para  $B = 14$  T (fig. 4.2b), mostram as oscilações Shubnikov de-Hass típicas desse material, ou seja, há um pico central que indica a presença de um nível de Landau com energia igual a zero e os demais picos estão equidistantes [9,10].

As amostras foram, então, submetidas ao tratamento padrão de hidrogenação com plasma frio e, em seguida, mediu-se, novamente, a resistividade em função de  $V_G$  em diferentes temperaturas (mostrada na fig. 4.2c) e, também, a 4K, com  $B=14$ T (fig. 4.2d). A figura 4.2c mostra que, após a hidrogenação, a resistividade da amostra passou a exibir uma forte dependência com a temperatura, variando cerca de duas ordens de magnitude de 4 K até a temperatura ambiente. Este processo também é acompanhado de um decréscimo da mobilidade para  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a  $T = 4$  K para uma concentração de  $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . O deslocamento do pico de resistividade de  $V_g = 0\text{V}$  para  $V_g = 50\text{V}$  indica que a amostra hidrogenada passou a apresentar uma dopagem tipo p. Diferente do que acontece em amostras não hidrogenadas (seção 3.2), essa dopagem não foi removida pelo tratamento térmico tradicional [9,11,12,]. Nas medidas de  $\rho_{xx}$  em função de  $V_g$  da figura 4.2d podemos ver que as oscilações Shubnikov-de Haas, praticamente desapareceram, sobrando apenas um sinal de um nível de Landau em torno de  $V_g \approx 20$  V. Já as medidas de resistividade transversal em função da tensão de porta, obtidas a  $B = 14$  T e  $T = 4$  K, em uma amostra hidrogenada, mostrada em preto na figura 4.3a, não são observados platôs Hall.



**Figura 4.3:** **a** – Resistividade transversal medida em função da tensão de porta, para  $B = 14$  T e  $T = 4$  K. **b** – Condutividade em função de  $V_g$  para  $B = 0$ T e  $T = 40$  K. Em ambas as figuras as curvas pretas correspondem a amostras hidrogenadas, e as azuis, a amostras após o processo de dessorção.

Em seguida as amostras são submetidas ao tratamento para dessorção do hidrogênio e observa-se que o estado original delas, antes da hidrogenação, é praticamente restaurado. A figura 4.2e mostra que, após a dessorção, o valor da resistividade correspondente ao ponto de neutralidade é próximo a esse valor antes da hidrogenação. Além disso, a resistividade apresenta baixa dependência com a temperatura, como ocorre para grafeno não hidrogenado. Os níveis de Landau se tornam mais aparentes (fig. 4.2f), embora os platôs com fator de preenchimento maior que dois

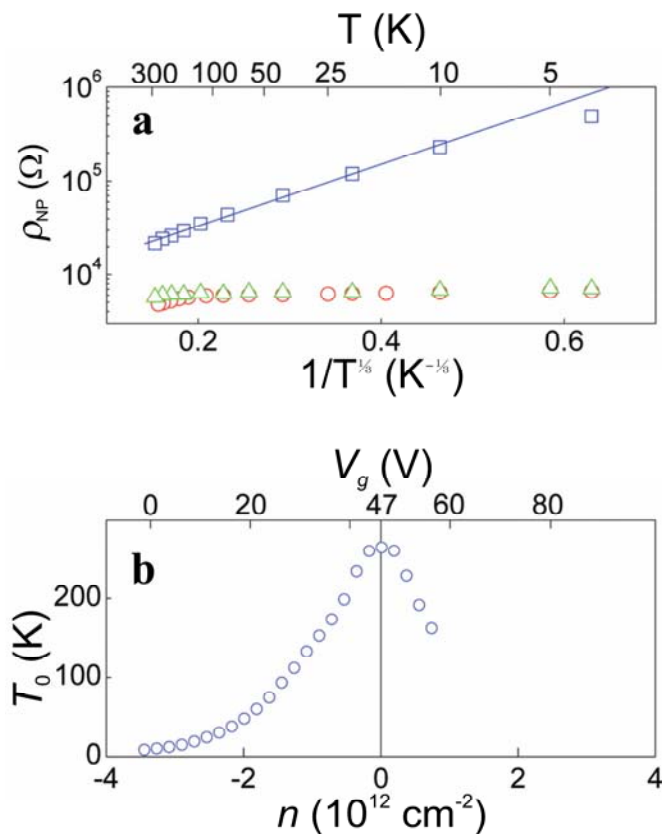
(para elétrons de buracos), não são bem definidos (fig. 4.3a). Contudo, as mobilidades dessas amostras não foram completamente restauradas, apresentando valores da ordem de  $4000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , o que pode ser justificado pela presença de defeitos, como vacâncias induzidas pelo plasma, ou átomos de hidrogênio que não foram removidos durante o processo de dessorção. O mesmo pode ser observado na curva de  $1/\rho$  em função de  $V_g$ , obtido a campo magnético nulo, mostrado em azul na fig. 4.3b, que apresentam uma forte dependência sublinear de  $1/\rho$  com  $V_g$ , mesmo em amostras com pequenas mobilidades, o que indica o aumento no número de espalhadores de curto alcance ( $\rho_s \approx 220 \Omega$ ) [8]. Contudo, essa dependência é bem mais próxima do que se espera de uma amostra de MCG não hydrogenada, quando comparada à curva de  $1/\rho$  em função de  $V_g$  para amostras hydrogenadas (em preto na fig. 4.3b). Além disso, depois desse tratamento térmico de dessorção, todas as amostras continuaram dopadas tipo p e, assim como no caso dos dispositivos hydrogenados, não conseguimos remover esses dopantes utilizando os métodos convencionais [9,11,12].

As OSdH observadas nas amostras que foram submetidas ao processo de dessorção diferem daquelas observadas antes da hydrogenação. Comparando as figuras 4.2b (antes da hydrogenação) e 4.2f (após a dessorção), vemos que o espaçamento entre o nível de Landau de energia nula e os seus primeiros picos vizinhos torna-se cerca de 40% maior após a dessorção, o que indica a presença de estados de meio de *gap* [13], que podem ter sido induzidos por defeitos produzidos na amostra durante o tratamento com o plasma [14]. Sendo assim, é necessário fornecer mais portadores de carga para o sistema para que esses níveis sejam preenchidos.

Analisando a dependência com a temperatura de  $\rho$  em função de  $V_g$  para campo magnético nulo, em amostras hydrogenadas (fig. 4.2c), obtivemos que a resistividade em função da temperatura, para densidades de carga menores que  $n = 3 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$ , pode ser ajustada por uma expressão proporcional a  $e^{(T_0/T)^{1/3}}$ , indicando um hopping de alcance variável em duas dimensões [15]. Para amostras dopadas, o valor da densidade de portadores de carga é dado por  $n = \alpha(V - V_{NP})$ . Os gráficos da figura 4.4a mostram a dependência com a temperatura da resistividade medida no ponto de neutralidade, antes da hydrogenação (círculos vermelhos), depois de hydrogenada (quadrados azuis) e depois do tratamento térmico de dessorção (triângulos verdes). Nestes gráficos, observa-se que essa dependência é mais acentuada para as amostras hydrogenadas, do que para as amostras originais, que praticamente não apresentam variação com a temperatura. Além disso, após o tratamento de dessorção a dependência com a temperatura é muito semelhante à dependência apresentada pelas amostras originais.

A linha sólida na figura 4.4a é o ajuste dos dados experimentais com uma função do tipo  $e^{(T_0/T)^{1/3}}$  ajusta bem os valores obtidos nesse gráfico. Esse ajuste foi realizado para diferentes valores de  $n$ , e, para cada um, obtivemos os respectivos valores de  $T_0$ . Na figura 4.4b, está mostrado

o gráfico de  $T_0$  em função de  $n$ . Observa-se que  $T_0$  apresenta seu valor máximo em torno do ponto de neutralidade, diminuindo, rapidamente, à medida que a concentração de buracos ou elétrons é aumentada (fig. 4.4b). Assim, podemos inferir que as curvas de resistividade do grafeno hidrogenado passam a se comportar de forma semelhante à observada para o grafeno original, quando  $n > 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

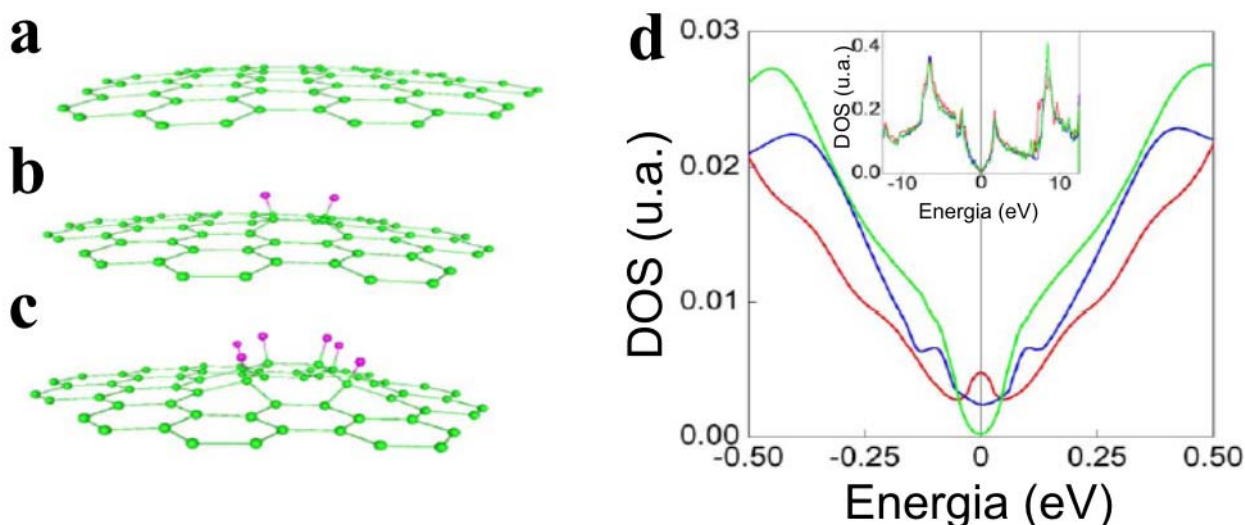


**Figura 4.4:** **a** – resistividade do ponto de neutralidade em função da temperatura de amostras não hidrogenadas (círculos vermelhos), de amostras hidrogenadas (quadrados azuis) e de amostras dessorvidas (triângulos verdes). A linha sólida representa o ajuste feito a partir do modelo de *hopping* variável bidimensional. **b** - variação do parâmetro de ajuste  $T_0$  em função da densidade de portadores de carga.

O *hopping* de alcance variável indica que nossas amostras não foram hidrogenadas uniformemente. Por estarmos utilizando amostras de grafeno depositadas sobre um substrato, espera-se que apenas uma das faces da amostra seja exposta ao plasma. Uma vez que o grafeno é um material que apresenta grande impermeabilidade [16], a difusão do hidrogênio através do grafeno é desprezível. Por outro lado, a hidrogenação em apenas uma das faces geraria um material termodinamicamente instável [2,17], mais difícil de ser sintetizado e mais difícil de ser mantido, o que contraria nossos resultados experimentais. Contudo, podemos levar em consideração que o grafeno não é um material totalmente plano, apresentando ondulações na superfície [18,19]. Quando depositadas sobre um substrato, que tem a superfície rugosa, essas ondulações resultam em regiões côncavas e convexas, de forma que as regiões côncavas interagem com o substrato e as regiões convexas não. Levando em consideração que a mudança da hibridização de  $sp^2$  para  $sp^3$  ocorre durante o processo de hidrogenação do grafeno, deslocando os átomos de carbono ligantes

ao longo do eixo perpendicular ao plano da amostra [2,17], é plausível imaginar que essa deformação elástica, induzida pelas ondulações do grafeno depositado, favorece a hidrogenação nas regiões convexas da amostra. Isso explicaria a hidrogenação não uniforme e o *hopping* variável, que é observado nas curvas de dependência com a temperatura das amostras hidrogenadas.

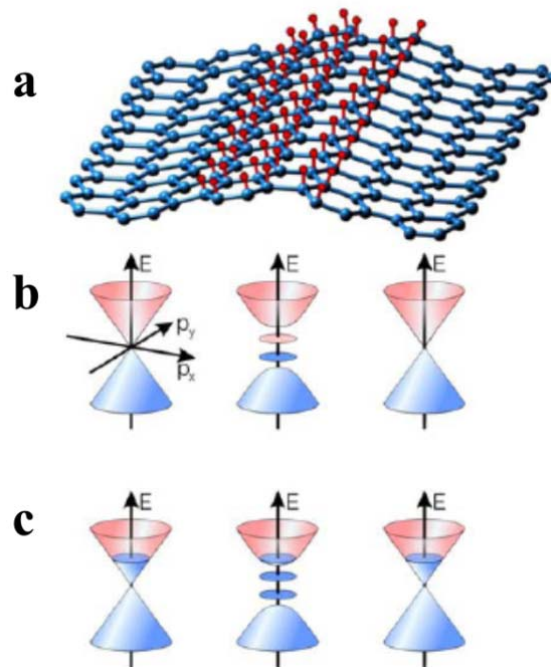
Baseando-se na idéia de que os átomos de hidrogênio se ligariam, preferencialmente, a átomos de carbono no topo das regiões convexas do grafeno ondulado, Boukahvalov e Katsnelson calcularam a densidade de estados de amostras de grafeno curvadas, antes e após a hidrogenação. A figura 4.5 mostra as amostras simuladas para a realização dos cálculos de densidade de estados: em a, temos uma amostra curvada de grafeno; em b, temos essa amostra ligada a dois átomos de hidrogênio; em c temos a amostra ligada a seis átomos de hidrogênio. O gráfico da figura 4.5d mostra a densidade de estados, próxima ao ponto de neutralidade, obtida para as estruturas mostrada nas figuras 4.5a (vermelho), 4.5b (azul) e 4.5c (verde). A densidade de estados do grafeno curvado e não hidrogenado mostra um pico em  $E = 0$  atribuído a estados com energia no meio do *gap* [20]. Quando dois átomos de hidrogênio são adicionados à estrutura, como mostrado na figura 4.6b, esse pico se divide e dá origem a estados localizados, simétricos, nas bandas de valência e de condução. Na simulação, colocando-se seis átomos de hidrogênio na estrutura, como mostrado na figura 4.6c, um gap se abre e esses estados se afastam de  $E = 0$ , levando ao aumento da energia total do sistema.



**Figura 4.5:** – Grafeno convexo não hidrogenado (a) e hidrogenado com dois (b) e seis (c) átomos de hidrogênio. Para simular a estrutura a os hidrogênios de b foram retirados, deixando os carbonos relaxarem até a suas posições normais, porém a curvatura foi fixada. d – Cálculo de densidade de estados para a amostra não hidrogenada (vermelho), para a amostra hidrogenada com dois (azul) e seis (verde) hidrogênios. Inserido em d, temos a DOS plotado em um intervalo maior de energia.

Baseando-se nessas simulações, podemos modelar que, quando densamente hidrogenado, o grafeno ondulado apresenta diferentes regiões: as côncavas, não hidrogenadas; e as convexas, hidrogenadas, como representado na figura. 4.6a. Quando a densidade de portadores é nula (em torno do ponto de neutralidade), as regiões não hidrogenadas apresentam as características de condução comum do grafeno, e as regiões hidrogenadas são isolantes. A figura 4.6b mostra

esboços dos diagramas de dispersão para diferentes regiões da estrutura mostrada na figura 4.6a, para a energia de Fermi no ponto de neutralidade. A figura 4.6c mostra esses diagramas para o nível de Fermi na banda de condução. Em ambas as figuras, os estados preenchidos são representados em azul e os vazios em vermelho. Como a hidrogenação do grafeno ocorre nas regiões convexas das amostras, nessas regiões a estrutura apresenta um *gap* e estados com energia no meio desse *gap*. Quando a energia de Fermi encontra-se no meio desse *gap*, essas regiões hidrogenadas são isolantes (fig. 4.6b). À medida que aumentamos  $n$ , inicialmente são preenchidos os estados com energia no meio do *gap*, e, em seguida, os estados na banda de condução, como representado na figura 4.6c. Nos resultados de  $T_0$  em função de  $n$  da figura 4.4b, observamos que isso ocorre quando  $n \approx 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , o que significa um deslocamento da energia de Fermi de aproximadamente 0,25 eV, indicando que o *gap*, nessa amostra, é de  $\sim 0,5$  eV.

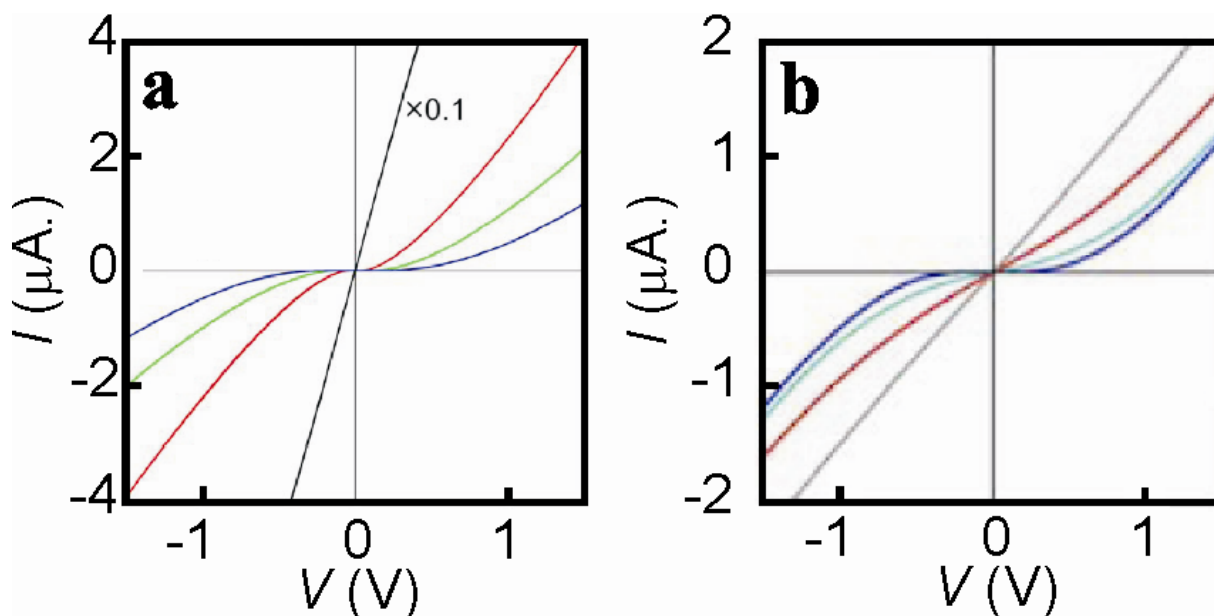


**Figura 4.6:** . **a** – esboço de um grafeno ondulado, densamente hidrogenado nas regiões convexas. **b** - Esboços da relação de dispersão para as diferentes regiões da amostras hidrogenadas, quando a energia de Fermi estiver no ponto de neutralidade e **c** - quando a energia de Fermi estiver acima da banda de condução para o grafeno hidrogenado .

Esse modelo de hidrogenação preferencial nas regiões convexas das amostras explica o comportamento de *hopping* variável observado nas curvas de dependência com a temperatura (fig. 4.4a e b). A presença do *gap* induzido pelo processo de hidrogenação também foi verificada medidas de corrente em função da tensão obtidas em uma amostra de MCG hidrogenada. A figura 4.7a mostra medidas  $I$ - $V$  obtidas a 2,5 K na ausência de campo magnético, para três diferentes valores de  $V_g$  (que correspondem a diferentes valores de  $n$ ). Nessa figura, a curva azul, corresponde ao ponto de neutralidade, e as curvas verde e vermelha, a densidade de buracos de  $\sim 1,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  e  $\sim 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , respectivamente. No ponto de neutralidade,  $V_g = 47$  V, a curva  $I$ - $V$

apresenta uma forte não linearidade (em azul na fig. 4.7a). À medida que aumentamos densidade de buracos (curvas em verde e em vermelho na fig. 4.7a), essa não linearidade vai se reduzindo e a amostra vai se tornando mais ôhmica. Depois de submetida ao processo de dessorção (em preto na fig. 4.7a), essa amostra passa a apresentar um caráter metálico, semelhante ao do grafeno não hydrogenado, de forma que a resistência das amostras chegam a cair mais de uma ordem de grandeza.

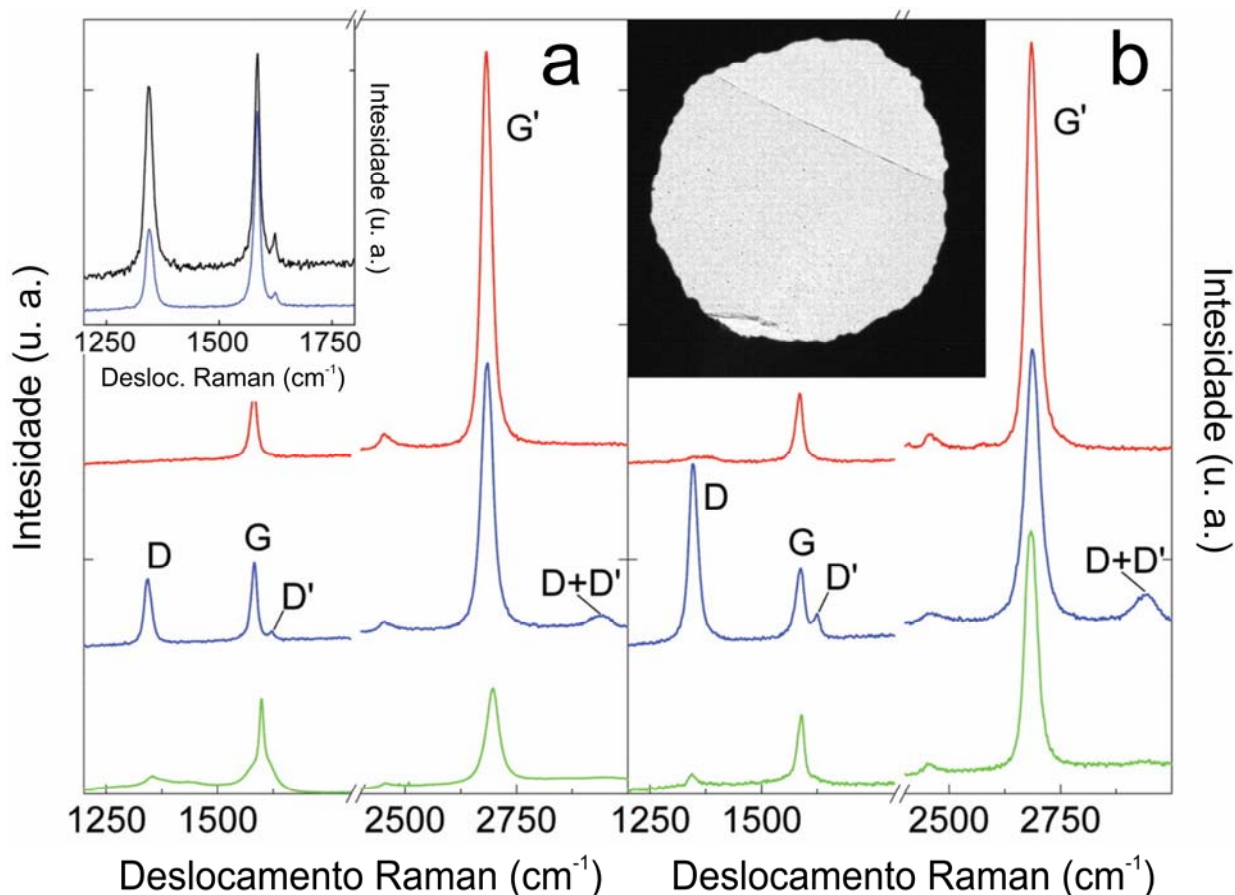
A presença desse *gap* também pode ser observado nas curvas  $I$ - $V$ , obtidas em diferentes temperaturas, mostradas na figura 4.7b. Estas medidas foram realizadas na mesma amostra de MCG hydrogenada, que foi utilizada para se obter os resultados da figura anterior (fig. 4.7a). A figura 4.7b mostra que a forte não linearidade das curvas  $I$ - $V$  medidas a 2,5 K (em azul) vai diminuindo à medida que aumentamos a temperatura (40 K em ciano e 80 K em vermelho). À 160 K (em preto na), essa dependência torna-se praticamente linear. As medidas mostradas na figura 4.7, foram realizadas por Morozov.



**Figura 4.7:** **a** – Corrente em função da tensão, de uma MCG hydrogenada, medidas a 2,5 K e campo magnético nulo. Em azul temos  $V_g = 47 \text{ V}$ , correspondendo ao ponto de neutralidade. Em verde e vermelho, as densidade de buraco são  $n \approx 1,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  e  $n \approx 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , respectivamente. Em preto temos a curva  $I$ - $V$  de dessa amostra, após ela ter sido submetida ao tratamento de dessorção. **b** – curvas  $I$ - $V$  a  $B = 0$ , de uma amostra de MCG hydrogenada, medida a  $T = 2,5 \text{ K}$  (azul),  $40 \text{ K}$  (ciano),  $80 \text{ K}$  (vermelho) e  $160 \text{ K}$  (cinza).

### 4.3 – Espectroscopia Raman em amostras hidrogenadas

O ciclo de hidrogenação e de dessorção de grafeno também foi acompanhado por meio de medidas de espectroscopia Raman realizadas em amostras de grafeno depositado sobre substrato de silício oxidado (fig. 4.8a) e em membranas suspensas (fig. 4.8b). As amostras sobre substrato não passaram por nenhum processamento para evitar que possíveis defeitos fossem introduzidos por bordas definidas pelo processamento e dessem origens a bandas de defeito nos espectros Raman do grafeno. Todas as amostras foram caracterizadas antes do processo de hidrogenação (em vermelho), depois de terem sido submetidas ao plasma de hidrogênio (em azul) e, também, depois do tratamento de dessorção (em verde). O processo de caracterização por espectroscopia Raman está descrito na seção 2.3, e os resultados que serão apresentados aqui, foram obtidos e pelo Prof. Ferrari da Universidade de Cambridge.



**Figura 4.8:** Espectros Raman de amostras de MCG depositadas em substrato (a) e na forma de membranas suspensas (b). Essas medidas foram realizadas antes (vermelho) e depois (azul) da hidrogenação, e depois do tratamento de dessorção (verde). Inserido em a, temos a comparação entre os picos D, G e D' de uma amostra sob substrato (azul) e de uma membrana suspensa (preto) que foram submetidas à uma hora de plasma. Inserido em b temos uma fotografia da membrana suspensa utilizada nessas medidas. O comprimento de onda do laser de excitação era de 514 nm.

O espectro Raman das amostras antes da hidrogenação apresentava as características comuns de um espectro observado em grafeno, ou seja, a presença de uma banda G, em  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ,

e de uma banda G', em  $\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$ . A banda G é típica de todas as formas de estruturas grafíticas; a banda G', mais intensa que a banda G, apresenta apenas um pico, o que indica que nossas amostras são monocamadas de grafeno [21]. As intensidades desprezíveis dos picos D, D' e D+D', indicam que não há defeitos nas amostras.

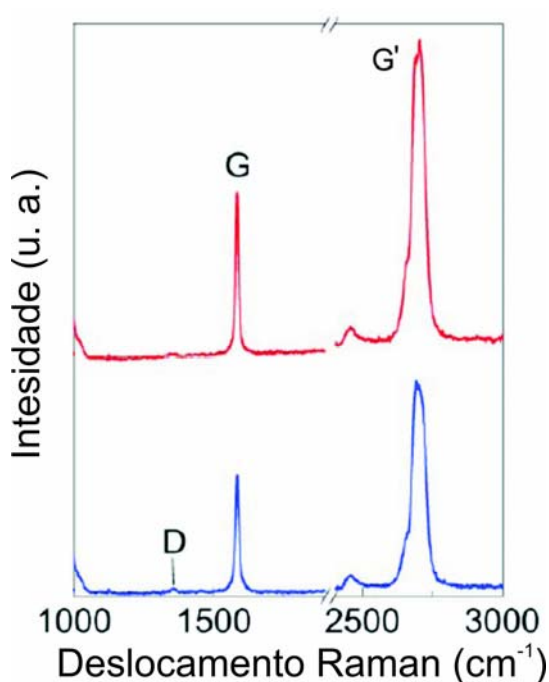
Após a hidrogenação, o espectro Raman dessas mesmas amostras passam a apresentar um pico D, em  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ , um pico D', em  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ , parcialmente superposto com o pico da banda G, e um pico D+D', em  $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ . Todos esses picos são devidos a processos de espalhamento inelástico assistidos por defeitos (ver seção 2.3 e as ref. 22-24). Além disso, a intensidade relativa entre os picos G' e G, diminuiu após a amostra ter sido submetida ao tratamento com plasma. Estes defeitos estão relacionados à presença de átomos de carbono hibridizados na forma  $sp^3$ , que foram induzidos durante o processo de hidrogenação. Contudo, todos os picos apresentados nesses espectros (fig. 4.8) estão atribuídos aos processos de espalhamento inelásticos, que ocorrem em estrutura de forma grafítica. Ou seja, o que estamos medindo são processos referentes às ligações carbono-carbono na forma  $sp^2$ , que permanecem nas amostras de grafeno após a hidrogenação. Uma vez que a excitação foi realizada por um laser cujo comprimento de onda é de 514 nm, não se espera observar processos de espalhamento Raman ressonante ativados por ligações carbono-carbono com hibridização  $sp^3$ , típicas do diamante. Sendo assim, picos Raman associados a essas ligações tem intensidade desprezível quando comparadas as intensidade de processos Raman relativas a ligações do tipo  $sp^2$  [24].

Após o tratamento térmico de dessorção, os espectros de Raman das amostras são semelhantes ao que elas apresentavam antes da hidrogenação. Os picos D, D' e D+D', que eram muito intensos nas amostras hidrogenadas, têm intensidade fortemente reduzidas depois da dessorção. Contudo, esses picos continuam visíveis, indicando que os defeitos não foram totalmente removidos pelo tratamento térmico [24]. Além disso, a relação de intensidades entre os picos G e G' continua pequena, quando comparada a dos grafeno original, e a posição desses picos apresentam-se deslocadas para regiões de mais alta energia, indicando que o material apresenta uma dopagem do tipo p [25]. Essa inclusão de defeitos induzidos pelo tratamento com o plasma, bem como o fato desses defeitos serem quase que completamente removidos com o tratamento térmico, corroboram os resultados que obtivemos nas análises de transporte, de que ocorreu hidrogenação do grafeno.

Comparando-se os espectros Raman obtidos em amostras depositadas em substrato de dióxido de silício (fig. 4.8a), com os obtidos em membranas suspensas (fig. 4.8b), pode-se notar que a intensidade relativa dos picos D e G nas membranas suspensas é aproximadamente três vezes maior do que nas amostras depositadas. Esse resultado indica que as membranas suspensas possuem uma área total hidrogenada, que é cerca de três vezes maior que a do grafeno depositado sobre substrato [26]. O gráfico inserido na figura 4.8a mostra uma ampliação dos picos G, D e D' de uma

membrana (preto) e de uma amostra sobre substrato (azul) depois de terem sido hidrogenadas durante uma hora. Comparando-se as respectivas intensidades dos picos D e D' nas duas amostras, fica evidente que o processo de hidrogenação de membranas é muito mais eficaz do que o processo de hidrogenação em amostras depositadas, pois os picos observados no espectro das membranas é cerca de duas vezes maior que o observado nas amostras depositadas. Isso acontece pois, diferente das amostras em substrato, as membranas tem os dois lados da amostra igualmente acessíveis para o plasma. Sendo assim, espera-se que nesse tipo de amostra a hidrogenação ocorre em ambos as faces, sem que seja preciso que esse processo seja favorecido pelas ondulações. Esse resultado está de acordo com os resultados de medidas de transporte elétrico, onde concluímos que apenas o lado exposto da amostras é hidrogenado, e que essa hidrogenação ocorre em áreas preferenciais (regiões convexas das amostras onduladas de grafeno).

Outra forte evidência que a hidrogenação do grafeno depositado sobre substrato é privilegiada pelas ondulações, aparece no espectro Raman de amostras de bicamada de grafeno. A figura 4.9 apresenta medidas de espalhamento Raman obtido em uma amostra de BCG antes (curva vermelha) e depois (curva azul) da hidrogenação. Antes da hidrogenação, esta amostra apresenta picos G típico de estruturas gráficas, e o pico G', cuja forma e intensidade relativa à de G indicam que essa é uma amostra de BCG [21]. A intensidade do pico D nessa amostra é muito pequena, e os picos D'e D+D' não são visíveis nesse espectro. Após duas horas de tratamento com plasma, o espectro obtido não apresenta mudanças significativas exceto por um leve aumento da intensidade do pico D. Amostras de BCG são mais rígidas que as de MCG e apresentam menor capacidade de produzir essas ondulações [18,19]. Considerando que amostras depositadas sobre substratos são hidrogenadas em apenas um de seus lados e que essa hidrogenação acontece nas regiões convexas



das ondulações, não se espera que as BCG sejam hidrogenadas com a mesma eficiência que as MCG. Nossos resultados são corroborados pelas medidas de intensidade relativa entre as bandas D e G, que foram obtidas em amostras de MCG e BCG, que receberam a mesma dosagem de hidrogenação. Resultados publicados por Ryu *et al* [1] e mostram que a intensidade relativa entre os picos D e G das amostras de BCG é aproximadamente 2% da obtida em amostras de MCG.

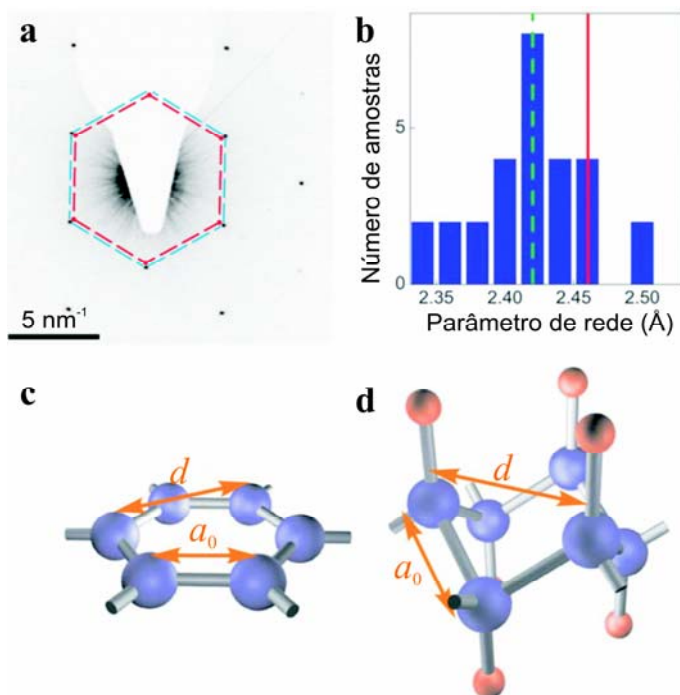
**Figura 4.9:** Espectro Raman de uma amostra de BCG depositada sobre um substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, obtido antes (vermelho) e depois (azul) da hidrogenação. O comprimento de onda do laser de excitação era de 514 nm.

#### 4.4 – Difração de elétrons em amostras hidrogenadas

As amostras processadas na forma de membranas também foram caracterizadas por difração de elétrons. Essas medidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão, que permitia realizar uma análise de difração com um feixe muito estreito. As membranas, cujo processamento está descrito na seção 2.2, são fixas pelas laterais em suportes metálicos que possuem aberturas de 50  $\mu\text{m}$ . O feixe eletrônico atravessa o floco criando um padrão de difração que é registrado na forma de imagem pelo sensor do microscópio. Essas amostras foram produzidas por R. R. Nair (doutorando da Universidade de Manchester), que utilizou um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai F30, da FEI.

O padrão de difração de elétrons obtidos para as amostras antes de serem hidrogenadas são característicos de um material com simetria hexagonal, com parâmetro de rede  $d = 2,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Esse é o resultado é semelhante ao que é obtido para grafeno [18,19]. Após a hidrogenação, os padrões de difração obtidos continuam a apresentar a mesma simetria hexagonal, contudo, os valores de  $d$  estimados nessas medidas são menores que os do grafeno. Em alguns casos, os valores medidos chegavam a ser 5% menores que os valores obtidos para as amostras originais de grafeno.

A figura 4.10a mostra um padrão de difração típico que é obtido em amostras hidrogenadas. Nessa figura, a linha azul foi traçada pelos pontos de difração obtidos no padrão. A linha vermelha indica o padrão que seria obtido caso essa amostras não tivesse sido submetida ao tratamento com plasma [18,19]. A partir desse resultado, estimamos que o parâmetro de rede dessa amostra é  $\sim 2,42 \text{ \AA}$ , cerca de 2% menor que o valor obtido nas amostras não hidrogenadas. Esse padrão foi obtido em uma membrana semelhante à mostrada na figura 4.8b, que não está totalmente presa ao suporte, apresentando bordas livres. Essa amostra foi submetida a um tratamento prolongado de 4 h no plasma de hidrogênio, a fim de se garantir o máximo de uniformidade na hidrogenação. Na figura 4.10b temos uma estatística dos valores de parâmetro medidos em



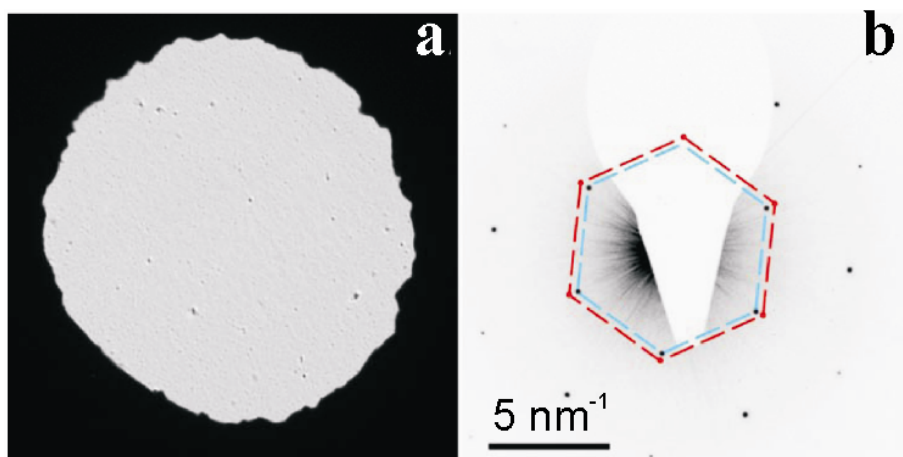
diferentes membranas de grafeno hidrogenadas. Esta figura mostra a maior parte de nossas amostras tiveram o seu parâmetro de rede contraído para  $\sim 2,42 \text{ \AA}$ , apresentando um difratograma semelhante ao da figura 4.10a.

**Figura 4.10:** **a** – Padrão de difração de elétrons obtida em uma membrana suspensa de grafeno hidrogenada. A linha azul foi traçada tomando como referência os pontos de difração e ilustram a simetria hexagonal dessa amostra. A linha vermelha ilustra o padrão que seria obtido em amostras não hidrogenadas. **b** – Estatística dos parâmetros de rede que foram obtidos em diferentes amostras. **c** – Ilustração da posição dos átomos de carbono no grafeno. **d** – ilustração da posição dos átomos de carbono no grafano.  $a_0$  é a distância entre os átomos de carbono e  $d$  é o parâmetro de rede.

A redução observada no parâmetro de rede do grafeno após a hidrogenação, pode ser explicada pela modificação química ocorrida nesse. Diferente de amostras depositadas sobre um substrato, nas membranas, a hidrogenação ocorre em ambos os lados. Dessa forma, podemos nos basear nas previsões teóricas das referências 2 e 17, para supor que, quando um átomo de hidrogênio se liga a um átomo de carbono em um dos lados da amostra, outro átomo de hidrogênio deverá se ligar ao carbono vizinho, no lado oposto. Essas ligações ocorrem mediante uma transformação química dos átomos de carbono ligantes, que passam a apresentar uma simetria do tipo  $sp^3$ . Após essa transformação, os átomos de carbono ligantes passam por um processo de relaxação, e se deslocam para novas posições. Esse processo está ilustrado nas figuras 4.10c e 4.10d, que mostram as posições dos átomos de carbono nas redes cristalinas do grafeno e do grafano, respectivamente. Pelos resultados das simulações numéricas realizadas por Boukahvalov e Katsnelson, em 2008 [17], essa relaxação no grafano resulta em um deslocamento de  $\sim 0,3$  Å na direção perpendicular ao plano da amostra. Ocorre, também, um aumento na distância entre os átomos de carbono, que passa a ser  $a_0 = 1,53$  Å. Baseando-se nesses cálculos, o valor do parâmetro de rede previsto para o grafano é de aproximadamente 2,44 Å, que é muito próximo do valor que obtivemos nas medidas de difração de elétrons. Contudo, foram também encontrados valores bem menores que esse, e, levando em consideração que a relaxação das amostras estava limitada pelo suporte, acreditamos que se a amostra fosse completamente livre ela apresentaria contrações ainda menores.

Foi também observado que as membranas apresentam hidrogenação não uniforme. Ajustando a área selecionada do microscópio eletrônico para 0,3  $\mu\text{m}$ , foram feitas outras medidas de difração de elétrons em diferentes áreas do grafeno para determinar a uniformidade do processo de hidrogenação das amostras. Também verificamos que, em amostras que apresentavam algumas bordas que não estavam presas ao suporte, a hidrogenação era, em geral, mais uniforme. A figura 4.11a mostra uma membrana suspensa de grafeno, que tem todas as bordas presas ao suporte e a figura 4.11b mostra o padrão de difração que foi obtido em uma região dessa membrana, onde o parâmetro de rede se expandiu após ela ter sido submetida ao plasma de hidrogênio. Isso pode ser atribuído ao fato de que as bordas livres não limitam a relaxação dos átomos ligantes. Contudo, membranas que estavam totalmente fixas no suporte metálico (fig. 4.11a) eram bem menos uniformes, apresentando regiões de grande contração, onde  $d = 2,37 \pm 0,02$  Å, e regiões onde a amostra se encontrava expandida. A partir do padrão de difração mostrado na figura 4.11b, obtemos  $d \approx 2,69$  Å, que é próximo do valor permitido quando há uma deformação elástica máxima do grafeno [27]. Como a hidrogenação dessas amostras não é uniforme, acreditamos que dentro de uma mesma membrana existam regiões que foram hidrogenadas e regiões que não foram hidrogenadas.

Com isso, acreditamos que as regiões que foram hidrogenadas, são as regiões onde observamos uma contração do parâmetro de rede, enquanto outras regiões dessa mesma amostra, onde observamos uma expansão do parâmetro de rede, são referentes a áreas dessa membrana que não apresenta átomos de hidrogênio quimissorvidos. Esta expansão ocorre porque essas membranas são tensionadas pelo suporte. Assim, à medida que as áreas hidrogenadas vão se contraindo, as áreas não hidrogenadas, dentro de uma mesma membrana, devem se expandir.



**Figura 4.11:** **a** – Imagem de uma membrana suspensa de grafeno que tem todas as bordas presas no suporte. **b** - Padrão de difração de elétrons obtida na membrana de grafeno hidrogenada, mostrada em **a**. A linha azul é traçada tomando como referência os pontos de difração e ilustram a simetria hexagonal dessa amostra. A linha vermelha ilustra o padrão que seria obtido em amostras não hidrogenadas.

Após o tratamento térmico de dessorção, todas as amostras voltaram a apresentar os mesmos padrões de difração obtidos para o grafeno não-hidrogenado. Dessa forma, os resultados das três técnicas são evidências de que o tratamento com plasma induz a criação de defeitos na amostra, e que esta pode retornar ao estado original, após um processo de aquecimento. Esse ciclo indica que esses defeitos são provenientes do processo de hidrogenação, pois a criação dos defeitos está relacionada aos átomos de hidrogênio que se ligam ao grafeno, modificando a hibridização do carbono ligante de  $sp^2$  para  $sp^3$ . Essa mudança produz alterações nas características topológicas e de condução da amostra, além de criar defeitos espalhadores de elétrons. O tratamento térmico remove esses defeitos e restaura as amostras ao seu estado original, indicando que esse processo está promovendo a dessorção dos átomos de hidrogênio. Dessa forma concluímos que é possível estocar hidrogênio em grafeno, o que indica a possibilidade de síntese do grafano.

#### 4.5 – Referências do capítulo 4

- 1 - S. Ryu, M. Y. Han, J. Maultzsch, T. F. Heinz, P. Kim, M. L. Steigerwald, L. E. Brus. *Reversible basal plane hydrogenation of graphene*. Nano Lett. **8**, 4597–4602 (2008).
- 2 - J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber. *Graphane: A two-dimensional hydrocarbon*. Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- 3 - T. J. Booth, P. Blake, R. R. Nair, D. Jiang, E. W. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim. *Macroscopic Graphene Membranes and Their Extraordinary Stiffness*. Nano Lett. **8**, 2442-2446 (2008),
- 4 - M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, E. D. Williams. Atomic Structure of Graphene on SiO<sub>2</sub>. Nano Lett. **7**, 1643–1648 (2007).
- 5 - Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman. *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature Nanotech. **3**, 563-568 (2008).
- 6 - P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim and K. S. Novoselov. *Graphene-Based Liquid Crystal Device*. Nano Letters **8**, 1704–1708 (2008).
- 7 - T. J. Booth, P. Blake, R. R. Nair, D. Jiang, E. W. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson and A. K. Geim. *Macroscopic Graphene Membranes and Their Extraordinary Stiffness*. NanoLett. **8**, 2442–2446 (2008).
- 8 - S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer*. Phys. Rev. Lett. **100**, 016602 (2008).
- 9 - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature **438**, 197-200 (2005).
- 10 - Y. Zhang, Y. Tan, H. L. Stormer, P. Kim. *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature **438**, 201-204 (2005).
- 11 - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **306**, 666-669 (2004).
- 12 - F. Schedin, A.K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson & K.S. Novoselov. *Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene*. Nat. Mater. **6**, 652-655 (2007).
- 13 - T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and A. I. Lichtenstein. *Molecular Doping of Graphene*. Nano Lett. **8**, 173-177 (2008)

- 14 - V. M. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 036801 (2006).
- 15 - N. F. Mott. *Conduction in non-crystalline materials. III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands.* *Phil. Mag.* **19**, 835-852 (1969).
- 16 - J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen. *Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets.* *Nano Lett.* **8**, 2458-2462 (2008).
- 17 - D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein. *Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations.* *Phys. Rev. B* **77**, 035427 (2008).
- 18 - J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth & S. Roth. *The structure of suspended graphene sheets.* *Nature* **446**, 60-63 (2007).
- 19 - J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl. *On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes.* *Solid State Commun.* **143**,101-109 (2007).
- 20 - F. Guinea, M. I. Katsnelson, M. A. Vozmediano. *Midgap states and charge inhomogeneities in corrugated graphene.* *Phys. Rev. B* **77**, 075422 (2008).
- 21 - A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers.* *Phys. Rev. Lett* **97**, 187491 (2006).
- 22 - A. C. Ferrari. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.* *Solid State Commun.* **143**, 47-57 (2007).
- 23 - F. Tuinstra, J. L. Koenig. *Raman Spectrum of Graphite.* *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
- 24 - A. C. Ferrari, J. Robertson. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.* *Phys. Rev. B* **61**, 14095-14107 (2000).
- 25 - A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood. *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor.* *Nature Nanotech.* **3**, 210-215 (2008).
- 26 - M. M. Lucchese, F. Stavale, C. Vilani, R. B. Capaz, C. A. Achete, A. Jorio. *Probing disorder in real and momentum spaces of graphene: The emergence of quasi-particle momentum.* Artigo em produção.
- 27 - C. Lee, X.ei, J. W. Kysar, J. Hone. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene.* *Science* **321**, 385–388 (2008).

## Capítulo 5 – Conclusões

Foi visto nessa tese que o grafeno é um material estritamente bidimensional, formado por átomos de carbono hibridizados na forma  $sp^2$ , dispostos em uma rede de simetria hexagonal, que é constituída por dois átomos. A relação de dispersão desse material é aproximada por uma relação de dispersão linear, que é simétrica em torno dos pontos de neutralidade, localizados nos pontos K e K' da primeira zona de Brillouin. Assim, o grafeno é pode ser descrito como um semiconductor de *gap* nulo, cujos portadores de carga formam um gás de férmions de Dirac sem massa, que são quadruplicamente degenerados (duplo vale e duplo spin) e quirais [1].

Outro material explorado nessa tese é a bicamada de grafeno, que é poder ser considerada um semiconductor de *gap* nulo, cuja relação de dispersão é parabólica nos pontos K e K'. Os portadores de carga da bicamada de grafeno também são estritamente bidimensionais, quadruplicamente degenerados e quirais. Os efeitos dessa quiralidade são refletidos nas medidas de magnetotransporte, que, nas monocamadas de grafeno, são caracterizadas por uma sequência semi-inteira de platôs Hall e pela presença de um nível de Landau com energia nula [2,3]. Por sua vez, o BCG apresenta uma sequência inteira de platôs Hall, semelhante à observada em gás de férmions convencionais, exceto pela presença de um nível de Landau com energia nula, que é duplamente degenerado. Essas anomalias observadas no efeito Hall quântico em amostras de mono e de bicamadas de grafeno podem ser explicadas como efeitos da quiralidade [4].

Neste trabalho, nós obtivemos as nossas próprias amostras de grafeno pelo método de clivagem micromecânica e localizamos e identificamos o número de camadas nas amostras utilizando um microscópio óptico. Na UFMG, normalmente utilizamos substratos de silício oxidado, cuja espessura da camada de óxido é de 300 nm. Sobre esse substrato, as imagens de microscopia óptica dos flocos clivados, nos permite localizar, até mesmo, as amostras que contem uma única camada de grafeno e, uma análise de contraste dessas imagens, nos permite identificar o número de camadas de cada um desses flocos depositados. Esse método, aparentemente simples, possui suas particularidades, que consistem basicamente na limpeza ideal do substrato e na escolha do cristal de grafite apropriado. Quando começamos o trabalho com grafeno, os substratos eram limpos com acetona e o grafite utilizado era o grafite pirolítico altamente orientado (HOPG). Contudo, descobrimos que, para obtermos a limpeza ideal, precisaríamos de submeter nossa amostra a um plasma de oxigênio. Além disso, descobrimos que o grafite apropriado era o grafite natural extraído de mina, fornecido pelos grupo de pesquisa da Companhia Nacional de Grafite. Após efetuarmos essas mudanças, bastou que ganhássemos experiências para conseguirmos obter flocos de MCG maiores que  $\sim 50 \times 50 \mu\text{m}$ .

Nessa tese, foram descritos os métodos de processamento de dois tipos de dispositivos. Descrevemos a forma de se obter dispositivos do tipo ponte Hall, utilizando fotolitografia de escrita a laser ou litografia por feixe eletrônico. Esses dispositivos são utilizados para se caracterizar as amostras utilizando técnicas de transporte e magnetotransporte. Na UFMG, os processei os dispositivos por fotolitografia por escrita a laser enquanto, na Universidade de Manchester, a técnica utilizada é a de feixe eletrônico. O outro tipo de dispositivo utilizado nesse trabalho foi a membrana suspensa de grafeno. Nesse caso, se utiliza técnicas de litografia por alinhamento de máscaras para fabricar suportes para prender os flocos de grafeno por suas bordas [7]. Esses dispositivos também foram construídos no grupo da Universidade de Manchester e foram utilizados para caracterizar as amostras utilizando difração de elétrons em um microscópio eletrônico de transmissão.

Em amostras do tipo ponte Hall, foram feitas medidas de resistividade em função da tensão de porta para diferentes temperaturas. Nesse trabalho, analisamos amostras de MCG e BCG e concluímos que a condutividade desses dispositivos apresenta uma dependência sublinear com a tensão de porta aplicada. Essa dependência sublinear pode ser entendida pelo fato da resistividade dessas amostras poderem ser descrita na forma  $\rho = \rho_L + \rho_S$ , em que  $\rho_L$  é uma contribuição devida a resistividade por espalhadores de longo alcance, que são extrínsecos e que podem ser atribuídos a ondulações na amostra. O outro termo dessa expressão,  $\rho_S$ , é devido a espalhadores de curto alcance, como fônons, que são intrínsecos. Em nossas análises feitas em amostras de MCG,  $\rho_S$  não apresenta uma variação com  $n$ . Observamos que  $\rho_S$  é proporcional a  $T$ , para  $4 \text{ K} < T < \sim 200 \text{ K}$ , o que atribuímos ao espalhamento devido à fônons acústicos que são ativados ao longo do plano da amostra [9]. Para  $T > 200 \text{ K}$ ,  $\rho_S$  cresce rapidamente. Nesse caso, interpretamos que os portadores de carga desse sistema devem estar sendo espalhados por fônons flexurais, fora do plano da amostra, que são ativados nas ondulações induzidas durante o processo de deposição dos flocos de grafeno [10]. Essas ondulações impedem que a amostra esteja totalmente aderida ao substrato. Como esses fônons são confinados nessas ondulações, é necessário que a temperatura do sistema seja alta o suficiente para ativá-los e por isso observamos os dois comportamentos nas medidas de  $\rho_S$  em função de  $T$ .

As amostras de BCG não apresentam uma variação de  $\rho_S$  em função de  $T$  que pudesse ser observada em nossos experimentos. Atribuímos isso ao fato dessas amostras serem mais rígidas e apresentarem menos ondulações [11]. Contudo, o valor de  $\rho_{NP}$ , que é a resistividade no ponto de neutralidade medido nessas amostras, diminui à medida que aumentamos a temperatura do sistema. Esse resultado difere dos obtidos em amostras de MCG, onde  $\rho_{NP} \approx h/4q_0$  [2] e é praticamente

independente da temperatura. Essa independência de  $\rho_{NP}$  com  $T$  pode ser utilizada para distinguir amostras de MCG das amostras de grafeno com demais espessuras.

Também concluímos que os espalhadores de longo alcance são os principais limitadores de mobilidade desses dispositivos. Em nossas amostras a mobilidade medida em MCG é de  $\sim 20\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , enquanto a medida em BCG é  $\sim 8\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Como  $\rho_L$  é determinado por fatores extrínsecos (que, a princípio, podem ser eliminados), estimamos a mobilidade intrínseca nesses materiais a partir do valor de  $\rho_S$ . Obtivemos, para o grafeno à temperatura ambiente,  $\mu_{in} \sim 200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Já nas amostras de bicamada,  $\mu_{in} \sim 300\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , independente de  $T$ . Essas mobilidades são as maiores já registradas em dispositivos semicondutores à temperatura ambiente [12].

Outro resultado que apresentamos nessa tese é relativo à capacidade de transformação química dos átomos de carbono da rede cristalina do grafeno, que podem se ligar a átomos de hidrogênio, hibridizando-se na forma  $sp^3$ . Nesse trabalho, dispositivos do tipo ponte Hall em grafeno foram submetidos a um plasma frio de hidrogênio. Após esse processo de hidrogenação, as amostras apresentaram um crescimento significativo de sua resistividade (cerca de duas ordens de grandeza), medida a 4 K e em torno do ponto de neutralidade. Além disso, o tratamento com o plasma resultou em uma grande perda da mobilidade e em um significativo aumento da dopagem tipo p, que é indicado pelo deslocamento da posição do ponto de neutralidade para regiões onde  $V_g > 0$ . Ao contrário do que acontece no grafeno não hidrogenado, não conseguimos retirar esse dopante utilizando os métodos de aquecimento convencionais [13]. Além disso, após a hidrogenação, as curvas de resistividade Hall dessas amostras deixaram de apresentar os platôs Hall que normalmente são observados no grafeno e as oscilações Shubnikov – de Haas com fator de preenchimento maior que um (para elétrons e buracos) deixaram de aparecer nas medidas.

Nas curvas de resistividade das amostras hidrogenadas, obtidas em diferentes temperaturas, foi observado que, em torno do ponto de neutralidade, a resistividade diminui à medida que aumentamos a temperatura. Analisando a dependência de  $\rho$  com  $T$ , vimos que esta pode ser ajustada utilizando-se o modelo de *hopping* variável bidimensional. Isso indica que a hidrogenação desse sistema não é uniforme. Entendemos que isso acontece porque nas amostras depositadas sobre substrato, a hidrogenação ocorre apenas pelo lado exposto da amostra e, preferencialmente, no topo das regiões convexas de suas ondulações. Após terem sido submetidas a um tratamento térmico de dessorção, nossas amostras foram praticamente restauradas aos seus estados originais.

Medidas de espectroscopia Raman feitas em amostras depositadas sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> demonstram que o processo de hidrogenação da MCG induz o aparecimento de defeitos,

que dão origem a bandas D, D' e D+D', e levam a uma diminuição da razão entre a intensidade do pico G' em relação ao G. Essas amostras também foram praticamente restauradas aos seus estados originais após o processo de dessorção. Também verificamos que a hidrogenação de membranas suspensas é muito mais eficiente do que a de flocos depositados sobre substratos, já que em membranas a hidrogenação pode ocorrer em ambas as faces. Em amostras de BCG depositadas sobre substratos, a hidrogenação ocorreu de forma muito ineficiente; atribuímos isso à rigidez dessas amostras que as torna menos suscetíveis à formação das ondulações que são vistas nas monocamadas de grafeno [11]. Esse é mais um indício de que a hidrogenação ocorre no topo das regiões convexas das ondulações, como discutido nos resultados de transporte.

O trabalho foi complementado por medidas de difração de elétrons em membranas suspensas, realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão. Nessas medidas, foi observada contração de até 4% do parâmetro de rede de amostras de MCG, que ocorre devido ao reposicionamento dos átomos de carbono depois que eles se ligam aos íons de hidrogênio. Contudo, as contrações observadas são maiores que as previstas teoricamente [14]. Como as amostras estavam presas pelas laterais no suporte das membranas, acreditamos que se estivessem totalmente livres elas apresentariam contrações ainda maiores. Após o tratamento térmico para dessorção, o parâmetro de rede original do grafeno foi restaurado.

Os resultados obtidos a partir das três técnicas experimentais – transporte elétrico, espectroscopia Raman e difração de elétrons - indicam que o tratamento com o plasma de hidrogênio induz mudanças nas características das amostras e que podem ser reversíveis depois de submeter as amostras a um tratamento térmico. Concluímos que essas mudanças são devidas ao processo de hidrogenação e, com isso, demonstramos a capacidade do grafeno de estocar hidrogênio. Esses resultados também indicam a possibilidade de síntese do grafano [15].

## 5.1 – Referências do capítulo 5

- 1 - A. K. Geim, K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. Nat. Mater. **6**, 183-191 (2007).
- 2 - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature **438**, 197-200 (2005).
- 3 - Y. Zhang, Y. Tan, H. L. Stormer, P. Kim. *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature **438**, 201-204 (2005).
- 4 - K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A. K. Geim. *Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene*. Nat. Phys. **2**, 177-180 (2006).
- 5 - K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. *Two-dimensional atomic crystal*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 10451 (2005).
- 6 - P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim. *Making graphene visible*. Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2007).
- 7 - Processamento de membranas
- 8 - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **306**, 666-669 (2004).
- 9 - E. H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma, Phys.Rev. Lett. **98**, 186806 (2007).
- 10 - M. I. Katsnelson and A. K. Geim, Phil. Trans. R. Soc. A **366**, 195 (2008).
- 11 - J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth. *The structure of suspended graphene sheets*. Nature **446**, 60-63 (2007)
- 12 - T. Dürkop, S. A. Getty, Enrique Cobas, M. S. Fuhrer. *Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes*. Nano Letters **4**, 35–39 (2004).
- 13 - F. Schedin, A.K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson & K.S. Novoselov. *Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene*. Nat. Mater. **6**, 652-655 (2007).
- 14 - J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber. *Graphane: A two-dimensional hydrocarbon*. Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- 15 - D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein. *Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations*. Phys. Rev. B **77**, 035427 (2008).