

Edrian Mania

**Transporte eletrônico por estados topológicos em grafeno bicamada dobrado: Uma plataforma para a valetrônica.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Leonardo C. Campos

Belo Horizonte

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Mania, Edrian.

M278t Transporte eletrônico por estados topológicos em grafeno bicamcada dobrado: uma plataforma para a valetrônica/ Edrian Mania.  
– 2019.  
83f. il.

Orientador: Leonardo Cristiano Campos.  
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Física.  
Bibliografia: f. 59-74.

1. Grafeno. 2. Nanotecnologia. 3. Transporte eletrônico.  
I. Título. II. Campos, Leonardo Cristiano.

CDU – 547.12(043)

Elaborada pela Biblioteca Professor Manoel Lopes de Siqueira da UFMG.

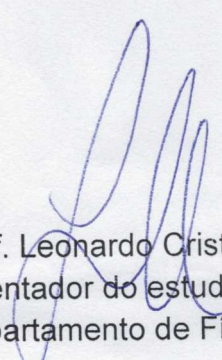


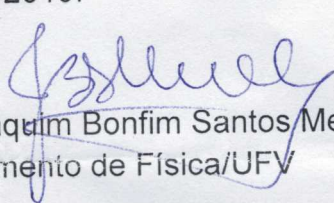
Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Caixa Postal 702  
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

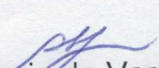
Telefone (xx) (31) 3409 5637  
(xx) (31) 3409 5633  
Fax (xx) (31) 3409 5688  
(xx) (31) 3409 5600  
e-mail [pgfisica@fisica.ufmg.br](mailto:pgfisica@fisica.ufmg.br)

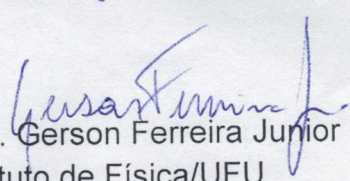
**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 358ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR Edrian Mania** orientado pelo professor Leonardo Cristiano Campos, para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração Física**. Às 09:00 horas de onze de julho de dois mil e dezenove, na sala 4129 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Leonardo Cristiano Campos** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Ado Jorio de Vasconcelos** (Departamento de Física/UFMG), **Ângelo Malachias de Souza** (Departamento de Física/UFMG), **Joaquim Bonfim Santos Mendes** (Departamento de Física/UFV) e **Gerson Ferreira Junior** (Instituto de Física/UFU) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o Mestre **Edrian Mania** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Transporte eletrônico por estados topológicos em grafeno bicamada dobrado: Uma plataforma para a valetrônica**". Às 14:00 horas do mesmo dia, o candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

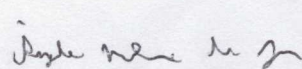
Belo Horizonte, 11 de Julho de 2019.

  
Prof. Leonardo Cristiano Campos  
Orientador do estudante  
Departamento de Física/UFMG

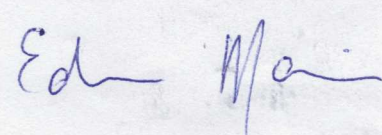
  
Prof. Joaquim Bonfim Santos Mendes  
Departamento de Física/UFV

  
Prof. Ado Jorio de Vasconcelos  
Departamento de Física/UFMG

  
Prof. Gerson Ferreira Junior  
Instituto de Física/UFU

  
Prof. Ângelo Malachias de Souza  
Departamento de Física/UFMG

Candidato





# Agradecimentos

Este trabalho é fruto da contribuição e esforço de várias pessoas e agências de fomento à pesquisa. Sou imensamente agradecido à essas pessoas e agências.

Dedico essa tese aos meus pais, Jamil e Rosália, e ao meu irmão, Andrews. A construção desse trabalho foi o fruto de longos anos do investimento deles em minha educação. Agradeço a Peolla pelo apoio, conselhos, paciência e companheirismo, que foram importantes ao longo dos anos do meu doutorado. Agradeço também ao meu orientador, Leonardo C. Campos. Durante os anos de mestrado e de doutorado fui fortemente influenciado e inspirado por sua dedicação à carreira em Física Experimental. Sua paciência para discutir sobre diversas ideias em Física, as discussões e decisões de todas as etapas para o desenvolvimento desse trabalho e os desafios propostos para mim durante o doutorado foram fundamentais para a minha formação como Físico. Aprendi com ele a ser um Físico Experimental cuidadoso e crítico na condução de experimentos e na análise de dados. Aprendi também um pouco sobre cervejas artesanais e a torcer para o Cruzeiro em Minas. Agradeço também aos professores do grupo de NanoMateriais, Rodrigo Gribel, Myriano, André Ferlauto e Luiz Orlando Ladeira pelas discussões e conversas, que também contribuíram decisivamente para o desenvolvimento das ideias deste trabalho.

Dedico essa tese à todos os colegas do LabNanomateriais. A convivência com eles ao longo do doutorado me fizeram crescer profissionalmente e pessoalmente. Agradeço ao Alisson R. Cadore, um dos físicos experimentais mais brilhantes que conheci. Seu esforço, dedicação, determinação e ideias me influenciaram fortemente. Foi também um grande colaborador na pesquisa e me permitiu investigar diversas áreas de física experimental com grafeno. Hoje, nos faz ter "inveja" de suas viagens à trabalho pela Europa. Ao Andreij, que desde o mestrado foi um companheiro no Lab. Sem dúvida, um dos colegas mais brilhantes que conheci na Física. As discussões de ideias e ajuda nas etapas experimentais foram importantes para que eu conseguisse desenvolver boa parte desse trabalho. As "resenhas" do baiano cearense serão eternizadas no Lab. Ao Sérgio Oliveira, o Serjão. Sem ele, os equipamentos do laboratório, especialmente o SpectroMag, não estariam operantes e esse trabalho não teria saído do campo das ideias. As longas discussões de política, as histórias de Belo Horizonte e do laboratório são inesquecíveis. Agradeço os alunos de iniciação científica que me acompanharam durante a pesquisa: ao Luan, Ana Paula e Daniel. A imensa dedicação deles foram essenciais para a preparação das amostras desse trabalho. As histórias que me contavam do dia a dia sempre me faziam rir e ver o crescimento deles como jovens pesquisadores terá uma grande influência para mim como futuro orientador. Agradeço também à galera de Viçosa. A Natália, a Cíntia, o Leonel, o Igor e o Gustavo. A ajuda com a preparação de amostras e dispositivos, a discussão de ideias e a ajuda com

operação dos equipamentos de medidas foram essenciais para que eu conseguisse obter os resultados desse trabalho. As histórias contadas de Viçosa e dos "causos" sempre me divertiam. Ao Vínicius Ornelas, sócio-fundador da OrnelasCorp, um físico experimental com uma carreira fantástica pela frente. Sua capacidade de montagem de equipamentos e operação de instrumentos é admirável e sua contribuição com a montagem do sistema de transferência e sistema de medidas foram fundamentais para a condução desse trabalho. As piadas e histórias contadas sempre ajudaram para descontração e união da galera no Lab. Agradeço também aos demais colegas do Lab, o Thiago Grasiano, Tiago Amarante, Marcos Vínicius e Paulo pela convivência e várias conversas durante esses longos anos de doutorado. Não posso deixar de agradecer a muitos outros colegas do departamento de Física, por todas as conversas na sala do café e corredores do departamento.

A UFMG me permitiu acesso a recursos e uma infraestrutura completa, que foram essenciais para a realização desse trabalho. Agradeço a todos os colegas que mantiveram essa infraestrutura disponível para o uso. Agradeço ao Erick e a Loudiana pela ajuda com o uso dos produtos químicos no laboratório de Nanomateriais. Agradeço ao Pádua pela ajuda, conselhos e manutenção da sala limpa. Agradeço ao Tiago pela ajuda e acesso à oficina mecânica. Agradeço ao Leandro e Tiago pelo imenso esforço na manutenção da oficina de criogênia, sem a qual eu não teria Hélio e Nitrogênio para conduzir as medidas em baixas temperaturas. Agradeço ao pessoal, alunos e professores, do LabNano, pelo uso dos equipamento de AFM e o pessoal do laboratório LabNS, de espectroscopia Raman. Agradeço também ao pessoal das secretarias de Física e pós graduação por toda ajuda, paciência e sempre me tirar as mais diversas dúvidas. E por fim, agradeço a todos os professores do departamento de Física da UFMG, em especial, meus professores das disciplinas de doutorado.

Agradeço especialmente às agências de formento à pesquisa por contribuírem financeiramente com minha pesquisa e minha formação: o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/MCTI), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e INCT-Nanocarbono. Essas contribuições se deram pelas bolsas de pesquisa, taxas de bancada que recebi durante o doutorado, recursos advindos via projetos de pesquisas, verbas de custeio para viagens à eventos científicos, custeio de viagens para a preparação de dispositivos em outras instituições e para a manutenção da infraestrutura da instituição.

# Resumo

A valetrônica é uma nova área da eletrônica que baseia-se no controle e manipulação do número quântico de vale, um grau de liberdade similar ao spin. Assim como em spintrônica, pretende-se criar dispositivos mais rápidos, mais eficientes e com menos consumo energético. O desenvolvimento da valetrônica necessita de um transporte eletrônico de longo alcance no qual o índice de vale seja preservado. Uma estrutura promissora para essa finalidade é um canal topológico unidimensional (1D) formado num grafeno bicamada, chamado de *domain wall* (DW). Nesses canais 1D, o índice de vale define a direção de propagação dos portadores de carga e os estados de borda chirais (*kink states*) são robustos a diversos tipos de desordem. Contudo, a fabricação de um DW é desafiadora. Isso requer a fabricação de dispositivos complexos que necessitam de contatos elétricos alinhados com precisão nanométrica ou a produção de DW em grafeno depositado sobre substratos rugosos, que limitam consideravelmente o livre caminho médio.

Nesse trabalho criamos um novo tipo de DW de alta qualidade ao longo da borda curvada de um grafeno bicamada dobrado. Nessa nova estrutura, fabricamos dispositivos valetrônicos e investigamos as propriedades do transporte de carga com medidas eletrônicas de dois e quatro terminais. As medidas com dois terminais ao longo desse canal com espessura nanométrica revelaram que a resistência é quantizada próxima da resistência quântica  $R = \frac{h}{4e^2}$  em campos magnéticos nulos. Os experimentos com quatro terminais mostraram um colapso da resistência longitudinal, consistente com a resistência de um canal balístico. Também demonstramos o comportamento metálico dos estados 1D protegidos topologicamente conduzindo medidas em função da temperatura. Finalmente, mostramos que a transmissão balística dos estados protegidos de vale alcançam longos livres caminhos médios. Nas demais bordas e na região em que o grafeno bicamada estava empilhado, isto é, no *bulk*, medimos um comportamento de semicondutor com *gap* controlável através da aplicação de campos elétricos transversais. Acreditamos que essa nova plataforma possibilitará estudos dos comportamentos de líquidos de Luttinger e levará ao desenvolvimento de dispositivos baseados em linhas quânticas não dissipativas e válvulas de vale.

**Palavras-chave:** Valetrônica, Domain Wall, Estados de Torção, Grafeno bicamada dobrado.



# Abstract

Valetronics is an emergent field on electronics that manipulates the valley number, a degree of freedom similar to the electron spin, to develop faster and more efficient devices with low power consumption. The development of valleytronics demands long-range electronic transport with preserved valley index. A promising structure to this end is a topological one-dimensional (1D) channel formed in bilayer graphene (BLG) called domain wall (DW). In these 1D channels, the valley-index defines the propagation direction of the charge carriers and the chiral edge states (kink states) are robust over many kinds of disorder. However, the fabrication of DWs is challenging, requiring the design of complex multi-gate structures with nanometer alignment or have been producing on rough substrates, showing a limited mean free path.

In our work, we create a new structure to form a high-quality domain walls. Such structure is formed along the curved boundary of a folded bilayer graphene. Our investigation of the ballistic transport at such nano-width channel with two terminal measurements reveal the resistance quantization by the quantum value of  $R = \frac{h}{4e^2}$  at zero-magnetic fields. The four probe experiments show a collapse of the longitudinal resistance, the expected resistance of a ballistic channel. We also demonstrate the metallic behavior of the topologically protected one dimensional states by performing measurements as function of the temperature and we showed that the ballistic transmission of valley protected states was achieved for long mean-free paths. At the bulk, we measure an semiconducting behavior with tunable bandgap. We envision that such new valleytronic platform could either be exploited for studies of Luttinger liquids behaviors or for the development of dissipationless electronic quantum wires and development of electronic valley valves.

**Keywords:** Valetronic, Domain wall, kink states, Folded Bilayer Grafene.



# Sumário

1	<b>INTRODUÇÃO</b>	13
2	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	17
2.1	<b>Grafeno</b>	17
2.1.1	Estrutura eletrônica do grafeno monocamada	17
2.1.2	Estrutura eletrônica do grafeno bicamada	20
2.2	<b><i>Domain walls</i> em grafeno bicamada</b>	23
2.3	<b>Origem topológica dos <i>kink states</i></b>	26
2.3.1	Topologia	26
2.3.2	A curvatura de Berry e o teorema de Chern	27
2.3.3	O Efeito Hall de Vale	30
2.3.4	Estados de borda topológicos em <i>domain walls</i>	31
2.4	<b>Evidências experimentais de <i>kink states</i> em <i>domain walls</i></b>	32
3	<b>METODOLOGIA</b>	37
3.1	<b>Formação de um <i>domain wall</i> na borda curvada de um grafeno bicamada dobrado</b>	38
3.2	<b>Medidas de transporte eletrônico nos dispositivos valetrônicos</b>	41
3.3	<b>Relações da densidade de carga e campo de deslocamento com os potenciais de <i>gate</i>, interpretação de mapas de cores, e testes de fuga</b>	41
4	<b>RESULTADOS</b>	45
4.1	<b>Medidas na configuração de dois terminais: evidências de <i>kink states</i> na borda curvada</b>	45
4.2	<b>Medições na configuração de quatro terminais: propriedades do canal balístico formado na borda curvada</b>	48
4.3	<b>Medidas em função da temperatura: diferentes regimes de transporte eletrônico no <i>bulk</i> e na borda curvada</b>	50
4.4	<b>Características físicas do <i>domain wall</i> formado na borda curvada</b>	51
5	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS</b>	55
5.1	<b>Conclusões</b>	55
5.2	<b>Perspectivas</b>	57
	<b>REFERÊNCIAS</b>	59

<b>ANEXOS</b>	<b>75</b>
<b>ANEXO A – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS . . . . .</b>	<b>77</b>
<b>A.1 Obtenção de heteroestruturas de grafeno/hBN . . . . .</b>	<b>77</b>
<b>A.2 Fabricação dos dispositivos . . . . .</b>	<b>79</b>
<b>ANEXO B – LISTA DE PUBLICAÇÕES . . . . .</b>	<b>83</b>

# 1 Introdução

Ao longo das últimas décadas houve um progresso significativo na manipulação do spin eletrônico em dispositivos semicondutores, que tem levado ao desenvolvimento da spintrônica [1, 2] e computação quântica [3–5]. Em sólidos cristalinos, a relação entre a energia de um elétron e seu momento é governado pela estrutura eletrônica de bandas do material. O mínimo local na banda de condução ou o máximo local da banda de valência é chamado de vale. Assim, além da carga e do spin, os elétrons em sólidos cristalinos também possuem o grau de liberdade de vale, que especifica o vale ocupado pelo elétron. A independência e degenerescência do grau de liberdade de vale sugere que ele pode ser utilizado para guardar e carregar informações, de forma similar ao spin na spintrônica. A valetrônica [6–8] é o campo que investiga a manipulação do grau de liberdade de vale e propõe suas aplicações eletrônicas.

Duas motivações movem o campo da valetrônica. A primeira é identificar materiais que permitam a manipulação do grau de liberdade de vale e a segunda buscar métodos que ofereçam vantagens no armazenamento e processamento de informação de modo que complementem ou sejam melhores do que as tecnologias baseadas no spin e na carga. Um material ideal pra a valetrônica possui uma estrutura de bandas composto por dois (ou mais) vales degenerados e inequivalentes, que podem ser manipulados para codificar, processar e guardar informação. Alguns semicondutores convencionais tem sido investigados, como o silício e o arseneto de alumínio (AlAs), por possuírem vários vales nas bandas de condução localizados próximos aos pontos de simetria X da zona de Brillouin. Os estudos investigando o grau de liberdade de vale nesses materiais iniciaram-se a algumas décadas. Nesses estudos investigou-se a inversão de camadas na interface silício/isolante [9, 10] e mais recentemente, a polarização de vale em sistemas de gás de elétrons 2D em heteroestruturas de AlAs [7, 8], que têm sido estudados com deformação (*strain*) e campos magnéticos. Além disso, há diversos estudos explorando correntes polarizadas por vale em diamante [11], geração de polarização de vale no bismuto [12], e o controle de vale em sistemas de silício e pontos quânticos [13–16].

Esses experimentos mostram que muitos materiais cristalinos são potencialmente úteis para a valetrônica. Contudo, comparada com a spintrônica e os vários fenômenos associados ao spin, a habilidade de explorar a polarização de vale manteve-se bastante limitada até a descoberta dos materiais 2D com estrutura cristalina hexagonal. Nesses materiais, como o grafeno e os dicalcogenetos de metais de transição do grupo VI, ou DMTs, como o MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>, as propriedades eletrônicas dos extremos das bandas são dominadas por dois vales inequivalentes que ocorrem nos pontos -K e +K, localizados nas quinas da zona de Brillouin. Os estados eletrônicos nesses vales são

representados por um spinor binário que se comporta como um sistema de spin  $1/2$ . Desse modo, os elétrons são rotulados de vale para cima (*valley up*) ao ocuparem o vale  $+K$  e de vale para baixo (*valley down*) ao ocuparem o vale  $-K$ . Assim, se a ocupação eletrônica nos vales  $+K$  ou  $-K$  ocorrer de forma polarizada, ou seja, com distribuição maior em um vale do que em outro, será possível guardar e transportar informações binárias de modo análogo à carga e ao spin eletrônico.

Diversos estudos vêm sendo conduzidos nos últimos anos com a finalidade de controlar a polarização dos estados de vale com técnicas óticas e de transporte eletrônico. Nos DMTs há uma regra de seleção ótica que depende diretamente do vale [17] e se associa uma quebra natural da simetria de inversão desses materiais. Essa regra permite estimular estados em vales distintos por luz circularmente polarizada, onde a luz circularmente polarizada à direita se acopla à transições interbanda no vale  $+K$  e a luz circularmente polarizada à esquerda estimula transições interbanda no vale  $-K$  [18–23]. Uma forma de controlar correntes de vale é explorando o Efeito Hall de Vale (EHV). No Efeito Hall ordinário uma corrente elétrica transversal surge devido a um campo magnético no espaço real. No EHV, uma corrente elétrica transversal de vale é produzida devido à curvatura de Berry, um análogo do campo magnético que atua no espaço dos momentos. Sob um campo elétrico externo, a curvatura de Berry leva os portadores de carga em cada vale a seguirem direções transversais opostas [17, 24–26]. Manifestações do EHV foram observadas com medidas de resistência não-local em monocamadas de grafeno [27], em bicamadas de grafeno [28, 29] e no MoS2 [30], e com excitações de luz circularmente polarizadas em DMTs, de modo a gerar tensões transversais detectáveis [31–33].

A manipulação ótica e o EHV são rotas promissoras para excitar e ler estados de vale localmente, sendo interessantes para armazenar e recuperar informações com dispositivos valetrônicos. Por outro lado, a manipulação da polarização de vale por técnicas de transporte eletrônico é mais desafiadora. Alguns fatores que limitam a observação e manipulação do transporte polarizado de vale são a baixa mobilidade eletrônica, a elevada resistência de contato em DMTs e espalhamentos intervala em materiais 2D, gerados por defeitos de curto alcance, como vacâncias e defeitos na rede cristalina [34, 35]. Uma proposta promissora para controlar correntes polarizadas de vale por longas distâncias sugere a criação de domínios ou interfaces topológicas, conhecidas como *Domain Walls* [36]. Nessas interfaces, são previstos estados de origem topológica em cada vale, chamados de *kink states*. Em especial, a condução de corrente elétrica é unidirecional em um *domain wall* e os portadores de carga nos *kink states* possuem velocidade de grupo oposta em cada vale. Desse modo, é possível controlar uma corrente polarizada de vale nessas estruturas topológicas. Um *domain wall* forma-se na interface de um grafeno bicamada cuja simetria de inversão é quebrada pela ação de campos elétricos com polaridades invertida em cada lado da interface [26, 36–41] ou na interface em que ocorre uma inversão do empilhamento da rede cristalina do grafeno bicamada (interface AB-BA) cuja simetria de inversão foi

quebrada [42–44]. A natureza topológica dos *kink states* limita espalhamentos nos vales, possibilitando uma condução eletrônica protegida por distâncias mais longas do que no *bulk*. Devido a essa combinação única de proteção topológica com condução unidirecional polarizada por vale, *domain walls* tornaram-se objetos atraentes para a fabricação de dispositivos valetrônicos baseados na manipulação elétrica do grau de liberdade de vale.

O primeiro trabalho reportando *domain walls* em grafeno bicamada foi publicado em 2014 e identificou fronteiras AB-BA com a técnica de microscopia infravermelha de campo próximo [45]. Posteriormente, essas fronteiras foram identificadas com microscopia de corrente de tunelamento [46] e também foram fabricadas com a aplicação de forças locais, utilizando a sonda de um Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) [47]. Estudos de transporte eletrônico conduzidos sobre essas fronteiras mostraram evidências de uma corrente polarizada de vale. Nessas regiões comprovou-se o regime de condução balístico, na qual conduziu-se o índice de vale por até 400 nm sem perdas por espalhamento [45]. Nesse trabalho, os cristais de grafeno bicamada foram preparados sobre substratos de SiO<sub>2</sub>. Sabe-se atualmente, que o transporte eletrônico do grafeno é fortemente influenciado por esse substrato e isso explica a condução de vale ser limitada por um livre caminho médio curto. Um avanço significativo na área ocorreu em 2016, com a fabricação de dispositivos valetrônicos que permitiram a criação de *domain walls* na região de inversão de campo elétrico [48, 49]. Para isso, o campo elétrico no grafeno bicamada foi controlado por contatos elétricos chamados de *gates*, que estavam separados por aproximadamente 100 nm e alinhados precisamente uns sobre os outros. Nesses dispositivos o grafeno bicamada foi preparado de forma encapsulada entre cristais de nitreto de boro hexagonal (hBN). O grafeno apoiado nesse substrato sofre poucos espalhamentos e isso contribuiu para melhorar significativamente a condução pelos estados topológicos de vale no *domain wall* [48, 49].

Apesar de serem interessantes e promissoras, os dois métodos de fabricação de *domain walls* apresentam desvantagens. Os *domain walls* formados no grafeno bicamada apoiado sobre o SiO<sub>2</sub> são difíceis de serem investigados, pois o acesso eletrônico aos *domain walls* é complexo, e portanto esse trabalho demonstrou evidências do fenômeno, mas não abriu rotas para sua ampla investigação e desdobramentos. É conhecido também que a mobilidade eletrônica dos portadores de carga do grafeno é reduzida no substrato SiO<sub>2</sub> devido a cargas de superfície e impurezas desse substrato. Além disso, essas impurezas criam estados condutores dentro do *bandgap* do grafeno bicamada, diminuindo o isolamento do canal de condução topológico. Esses estados também contribuem para o espalhamento dos *kink states* e reduz o livre caminho médio nos *domain walls*. Por outro lado, em dispositivos com múltiplos *gates* o grafeno é apoiado sobre o hBN, o que reduz o efeito de cargas de superfície no transporte eletrônico pelos estados topológicos. Por outro lado, esses dispositivos são extremamente difíceis de serem fabricados. Eles são considerados o “estado da arte” da fabricação de dispositivos, pois dependem da operação no limite de precisão e sensibilidade de equipamentos de litografia eletrônica. Por isso, há uma motivação na

busca de alternativas que facilitem a criação de *domain walls* e que preservem o grau de liberdade de vale por distâncias equivalentes ou superiores aos dispositivos valetrônicos atuais.

A proposta deste trabalho foi a elaboração de uma nova arquitetura para se criar um *domain wall*. O material utilizado para a fabricação do dispositivo valetrônico é o grafeno bicamada dobrado, no qual é na sua borda curvada que se formará o *domain wall*. Uma das vantagens dessa arquitetura é que são necessários apenas dois terminais de *gate* para controlar o campo elétrico entre as camadas do grafeno bicamada. Além disso, não é necessário alinhar precisamente esses terminais, o que facilita a fabricação do dispositivo. Outra vantagem é a de que as bordas curvadas são naturalmente estreitas, com somente alguns nanômetros de largura. As observações experimentais desse trabalho, baseadas em medidas de transporte eletrônico, mostraram evidências da formação de um canal topológico nas bordas curvadas. Neste canal mediu-se um robusto regime de condução balístico, com os índices de spin e vale sendo preservados por um livre caminho médio longo, comparável aos melhores trabalhos existentes. Medidas conduzidas em diversas temperaturas revelaram a possibilidade de operar esse dispositivo valetrônico acima da temperatura criogênica, uma qualidade desejável para futuras aplicações em valetrônica.

## 2 Revisão da literatura

### 2.1 Grafeno

#### 2.1.1 Estrutura eletrônica do grafeno monocamada

O grafeno é um cristal com rede hexagonal (estrutura parecida com a colmeia de abelhas) cuja espessura é de apenas um átomo de carbono e que pode ser visto como um plano atômico individual extraído do grafite [50,51]. O nome grafeno era dado ao plano com apenas uma camada, mas após sua descoberta, descobriram-se novos e interessantes fenômenos em grafeno de duas, três e até mais camadas. Assim, o grafeno têm sido nomeado de acordo com seu número de camadas: grafeno monocamada, grafeno bicamada, grafeno tricamada, entre outros. Devido à sua estrutura cristalina hexagonal, o grafeno é um ótimo candidato para investigar fenômenos que dependem do índice de vale e para aplicações em valetrônica. As bandas eletrônicas do grafeno contêm dois vales, inequivalentes e degenerados, que estão localizados nas quinas da zona de Brillouin (pontos K e K') e possuem separação larga no espaço dos momentos. Os cristais de grafeno obtidos via esfoliação mecânica do grafite contém poucos defeitos pontuais na rede cristalina, como vacâncias e dopantes. Isso suprime espalhamentos de curto alcance que são responsáveis por espalhamentos intervalle [52–54] e elevam a mobilidade eletrônica dos portadores de carga no grafeno na ausência de outros tipos de espalhamentos (defeitos do substrato, vibrações da rede, potenciais coulombianos, entre outros) [55–57].

As propriedades relacionadas aos vales dependem somente da forma hexagonal da rede cristalina do grafeno e portanto se mantém em grafeno com muitas camadas. Assim, é conveniente introduzir tais propriedades por meio da estrutura de bandas do grafeno monocamada, pois ela é mais simples do que as estruturas de grafeno com muitas camadas. A estrutura cristalina hexagonal do grafeno monocamada é representada por duas redes de Bravais triangulares e não-equivalentes, nomeadas de A e B (figura 1a). As redes são não-equivalentes pois não existem vetores de rede que mapeiem a rede A na rede B por meio de translações unitárias. A célula unitária do grafeno é descrita por uma rede de Bravais triangular e uma base com dois átomos de carbono (um átomo por rede não-equivalente). Desse modo, o grafeno possui intrinsecamente as simetrias de inversão e reversão temporal, que são essenciais para compreender fenômenos físicos relacionados aos vales. No espaço recíproco (espaço dos momentos) a primeira zona de Brillouin é hexagonal e plana, conforme ilustrado na figura 1b, uma vez que a forma plana da rede real do grafeno restringe o movimento dos portadores de cargas ao movimento em duas dimensões. As quinas da zona de Brillouin são nomeadas de K e K', que são

pontos não-equivalentes assim como as redes A e B. Isto é, não existe uma combinação linear de vetores de rede que mapeiem os pontos K e também mapeiem os pontos K'. A não-equivalência dos pontos K e K' é uma propriedade fundamental para a eletrônica (a outra é a degenerescência dos estados eletrônicos nos vales), uma vez que associa-se a cada ponto não-equivalente um índice de vale independente. É importante destacar que todos materiais com estrutura hexagonal, como grafeno com muitas camadas e DMTs, também compartilham da não-equivalência dos pontos K e K'.

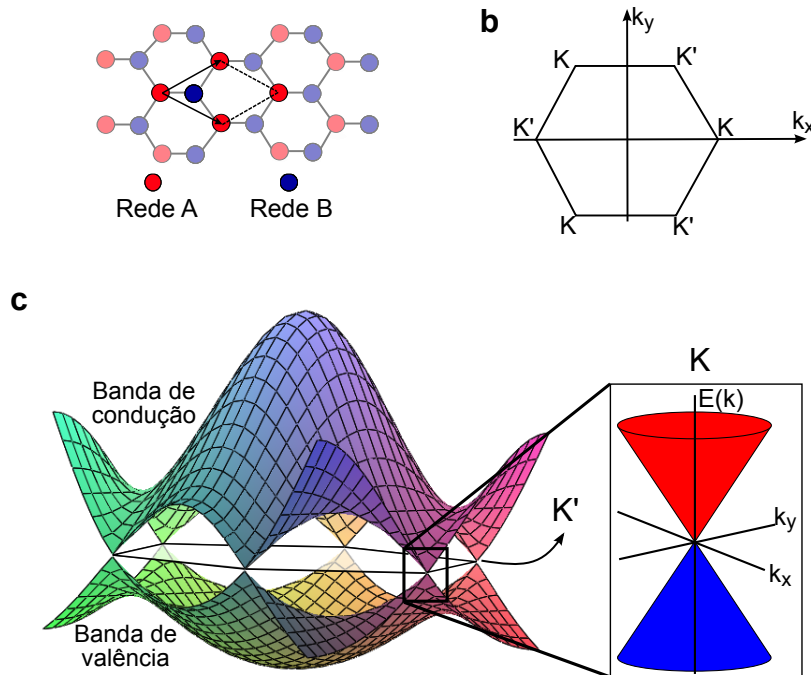


Figura 1 – **a**. Estrutura cristalina hexagonal do grafeno monocamada no espaço real, composta por duas subredes não-equivalentes, A e B. **b**. Primeira zona de Brillouin do grafeno monocamada no espaço recíproco, onde se destacam os pontos não-equivalentes K e K', ao redor dos quais são estudadas as principais propriedades de transporte eletrônico. **c**. Representação da estrutura eletrônica do grafeno monocamada, com destaque para a ausência de *bandgap* e a dispersão linear em baixas energias, que são características importantes no estudo das propriedades de transporte eletrônico.

A estrutura de bandas do grafeno monocamada representa a sua relação de energia-momento e foi estudada pela primeira vez com a aproximação *tight binding* [58]. As bandas de condução e de valência encontram-se nos pontos K e K' da zona de Brillouin, conforme ilustrado na figura 1c. O grafeno monocamada não possui um *bandgap* de energias nas bandas. Em baixas energias, as bandas têm formato cônico, com uma relação energia-momento linear. Esses são os vales do grafeno monocamada. Os estados eletrônicos nos vales são degenerados, isto é, para uma determinada energia, existem dois estados equivalentes: um localizado no vale K e outro localizado no vale K'. Um dos objetivos primários da

valetrônica é superar a degenerescência de vale do grafeno e popular os estados eletrônicos em apenas um dos seus vales.

Em transporte eletrônico as principais propriedades eletrônicas do grafeno são investigadas em baixas energias, em estados descritos no entorno dos pontos K e K'. Desse modo, para esse tipo de análise é conveniente restringir a descrição do hamiltoniano do grafeno para baixas energias. A equação 2.1 descreve o hamiltoniano em baixas energia do grafeno monocamada [59–62],

$$\hat{H} = v_F \begin{pmatrix} 0 & \pi^\dagger \\ \pi & 0 \end{pmatrix} = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \quad (2.1)$$

onde,  $\pi = \xi p_x + ip_y$ ,  $v_F = 10^6 \text{ m s}^{-1}$  é a velocidade de Fermi do grafeno monocamada,  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$  são as matrizes de Pauli, que no caso do grafeno representam o operador pseudospin ao invés do spin, e  $\xi$  é número de vale, cujo valor é + para o vale K e – para o vale K'. A função de onda do elétron tem duas componentes e é representada por um spinor bidimensional. Cada componente do spinor representa a probabilidade de ocupação dos sítios A e B da rede cristalina,  $\Psi = (\psi_A, \psi_B)$ . A relação de auto-energias do hamiltoniano em baixas energias e localizadas ao redor dos vales K e K' da equação 2.1 é apresentada na equação 2.2,

$$E = \pm \hbar v_F q, \quad (2.2)$$

onde  $q$  é o vetor de onda relativo aos pontos K e K'. Essa relação mostra que, em baixas energias, as auto-energias do hamiltoniano do grafeno monocamada apresentam dispersão linear e são comparáveis às energias do hamiltoniano de férmions relativísticos [63–65]. Por isso os pontos de encontro das bandas de valência e condução ( $E = 0$ ) são conhecidos como pontos de Dirac. A forma singular da estrutura eletrônica de bandas e a dispersão linear do grafeno é associada a diversos fenômenos novos e singulares, dentre eles o efeito Hall Quântico Anômalo [66, 67], tunelamento de Klein [68] e refração negativa com ótica de elétrons [69]. O grafeno monocamada foi o primeiro material 2D estudado buscando-se aplicações em valetrônica. As primeiras propostas teóricas sugerem a fabricação de válvulas de vale e filtros de vale com esse material [6, 24]. Por outro lado, devido à simetria de inversão e reversão temporal, o grafeno intrínseco (monocamada e multicamadas) não possui um *bandgap* de energias. Para se observar efeitos dependentes dos vales em grafeno monocamada é necessário quebrar uma das simetrias. Por exemplo, a quebra da simetria de inversão pode ser realizada esticando a sua rede cristalina, enquanto a quebra da reversão temporal é alcançada com a aplicação de campo magnético externo. Por outro lado, os métodos para a quebra de simetria possuem restrições. Aplicar campos magnéticos elevados para quebrar a simetria de inversão é fácil de ser realizada em laboratórios, porém ela não é viável para operações rotineiras com dispositivos valetrônicos. A simetria de

inversão pode ser quebrada localmente pressionando o grafeno com pontas de AFM [70] ou por meio da criação de bordas com orientação cristalográficas (zig-zag ou *armchair*). Porém, esses efeitos ocorrem localmente e são complicados de serem expandidos para todo o material. Um importante avanço para a valetrônica baseada em grafeno monocamada ocorreu em 2016, quando mostrou-se experimentalmente a formação de canais com bordas cristalográficas controladas eletrostaticamente [71]. Nesses canais, foram observados degraus de condutância sem aplicação de campos magnéticos, nos quais o índice de vale e spin eram preservados. Contudo, a quantização da condutância foi observada somente em  $T = 0.3$  K, uma temperatura extrema e difícil de ser aplicada rotineiramente. Desse modo, ainda é um desafio fabricar dispositivos com grafeno monocamada que sejam viáveis para operação em valetrônica.

### 2.1.2 Estrutura eletrônica do grafeno bicamada

No grafeno monocamada é complicado quebrar a simetria de inversão. Por outro lado, no grafeno bicamada (*bilayer graphene* - BLG), particularmente no empilhamento Bernal (AB), é possível quebrar a simetria de inversão e controlar um *bandgap* de energia por meio da aplicação de um campo elétrico perpendicular ao plano das camadas [72]. Desse modo, o grafeno bicamada é um material promissor para a valetrônica e vem sendo utilizado para investigar experimentalmente fenômenos associados aos vales. O grafeno bicamada é formado pelo empilhamento de duas camadas de grafeno monocamada, conforme ilustrado na figura 2a. Existem dois tipos de empilhamento que ocorrem naturalmente: o empilhamento AA (ou BB) e o empilhamento Bernal ou AB, na qual a rede A de uma camada se alinha com rede B da outra camada. O empilhamento AB é mais estável e mais fácil de encontrar do que o empilhamento AA [62, 73]. Além de empilhamentos naturais, é possível criar um BLG com empilhamento artificial controlando-se o ângulo de rotação, que é chamado de grafeno bicamada girado (do inglês *twisted bilayer graphene*) [74]. Uma nova e emergente área de estudos em sistemas correlacionados, como supercondutividade e líquidos quânticos de spin, vem sendo investigada desde a descoberta de estados correlacionados em grafeno bicamada girado em ângulos de  $1,1^\circ$  [75].

A célula unitária do BLG com empilhamento Bernal (o tipo mais abundante de BLG) contém 4 átomos (2 por camada), nomeadas de A1 e B1, para a camada inferior, e A2 e B2, na camada superior, conforme ilustrado na figura 2a. Os sítios alinhados (B1 e A2) são chamados diméricos e os sítios não alinhados (A1 e B2) são chamados não-diméricos. Os termos  $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_3, \gamma_4$  representam os termos de *hopping* entre os orbitais de cada sítio e podem ser determinados experimentalmente por técnicas óticas [76]. A zona de Brillouin do BLG é parecida com a do grafeno monocamada, uma vez que ambos possuem rede cristalina hexagonal. O hamiltoniano do BLG e as relações de energia-momento podem ser determinadas pelo método do *tight binding*. A figura 2b ilustra as bandas de energia

do BLG no plano que liga os pontos K e K' pelo eixo  $k_x$  do espaço dos momentos. A imagem ampliada nessa figura ilustra as quatro bandas do BLG (duas de condução e duas de valência) em baixas energias ao redor do ponto K [62]. As duas bandas externas (ver ampliação na figura 2b), surgem da interação entre os orbitais dos sítios diméricos (B1 e A2) e são separadas por um *bandgap* de energia. As bandas internas surgem da interação entre os sítios não-diméricos (B2 e A1), não possuem intrinsecamente *bandgap* de energia e são as mais estudadas por possibilitarem o controle do *bandgap* quando há quebra de simetria de inversão no BLG.

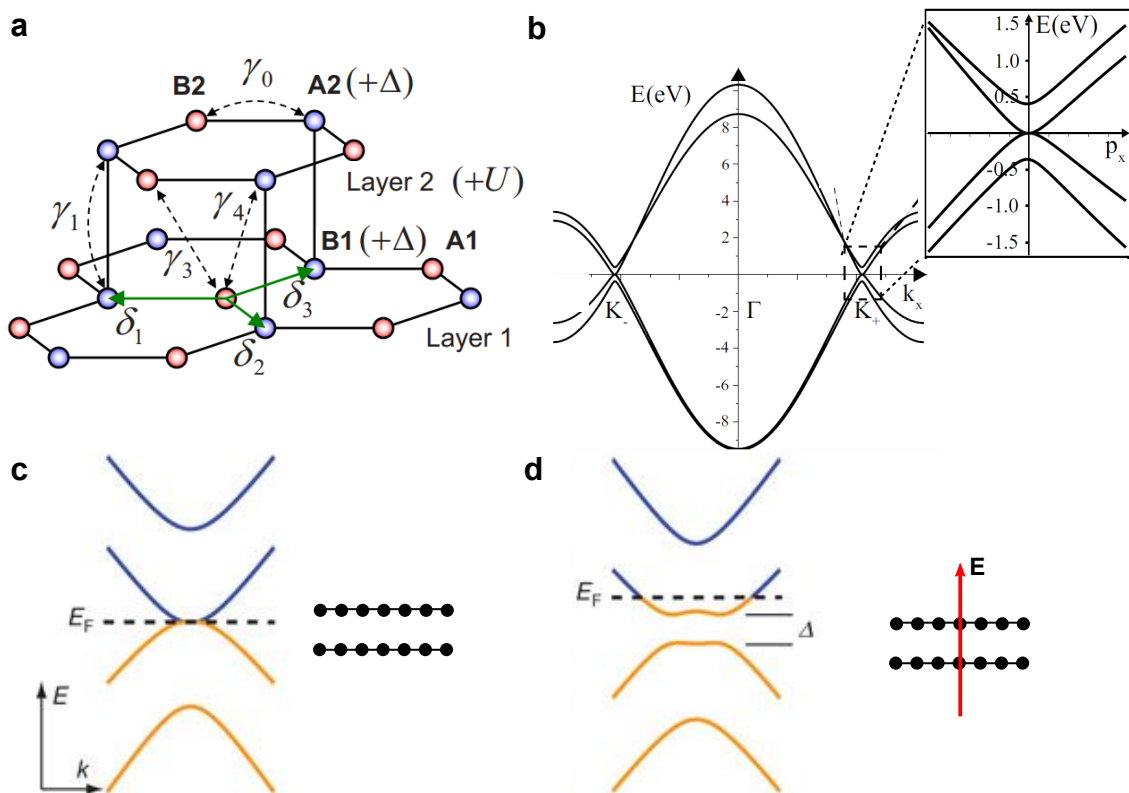


Figura 2 – **a.** Estrutura cristalina do grafeno bicamada no empilhamento Bernal (AB) representando os sítios diméricos (B1 e A2) e os sítios não-diméricos (A1 e B2) e os termos de *hopping* entre os orbitais de cada sítio (adaptado da referência [76]). **b.** Relação energia-momento ao longo do eixo  $k_x$  no espaço dos momentos, ligando os pontos não equivalentes K e K' ( $K_+$  e  $K_-$ ) (adaptado da referência [62]). A ampliação ao redor do ponto  $K_+$  revela a forma das bandas em baixas energias. Duas delas são afastadas e referentes aos orbitais diméricos, e duas se encostam e podem ser controladas externamente. **c.** Na ausência de campo elétrico externo o grafeno bicamada é pristino e o *bandgap* é zero [72]. **d.** A presença de um campo elétrico externo altera as energias dos sítios de cada camada e quebra a simetria de inversão do grafeno bicamada, criando um *bandgap* de módulo  $\Delta$ , que pode ser modulado com o campo elétrico (adaptado da referência [72]).

Os principais estudos de transporte eletrônico no BLG ocorrem em baixas energias

e ao redor dos pontos K e K', assim como no grafeno monocamada. Desse modo, é conveniente determinar um hamiltoniano efetivo simplificado, na base dos auto-estados de baixas energias,  $\psi_A$  e  $\psi_B$ , dos sítios não-diméricos A1 e B2 (por conveniência omite-se os índices 1 e 2). O hamiltoniano efetivo de baixas energias é composto por um conjunto de matrizes 2x2, onde cada matriz representa um tipo de interação entre os orbitais. Porém, para os estudos deste trabalho apenas duas componentes do hamiltoniano são importantes e estão representadas na equação 2.3 (A descrição detalhada do hamiltoniano de baixas energias com todas as suas componentes pode ser consultado na referência [62]),

$$H_B = -\frac{1}{2m^*} \begin{pmatrix} 0 & (\pi^\dagger)^2 \\ \pi^2 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\Delta & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\Delta \end{pmatrix}, \quad (2.3)$$

onde  $\pi = \xi p_x + i p_y$ , o termo  $m^* = \frac{\gamma_1}{2v^2}$  é equivalente à "massa" dos portadores de carga, com  $v = \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2\hbar}$ . O componente à esquerda do hamiltoniano efetivo é parecido com o hamiltoniano do grafeno monocamada, porém tem dispersão parabólica ao invés de dispersão linear. Por isso, os portadores de carga no BLG são férmions quirais massivos [60,62]. O componente à direita do hamiltoniano efetivo contém os termos associados à diferença de energia entre os sítios diméricos, ou seja, entre as camadas do BLG. Por convenção, a metade da distância entre as camadas é usada como referência de energia e define-se que a diferença de energias é  $\Delta = \epsilon_A - \epsilon_B$ . Os termos  $\epsilon_A = -\frac{\Delta}{2}$  e  $\epsilon_B = \frac{\Delta}{2}$  são as energias dos sítios diméricos A e B, respectivamente. Na ausência de campos elétricos externos, as energias das camadas são iguais,  $\epsilon_A = \epsilon_B$ , uma vez que ambas as camadas estão sujeitas ao mesmo potencial elétrico. Nessa situação,  $\Delta = 0$ , isto é, não existe *bandgap* de energia, conforme ilustrado na figura 2c. Por outro lado, um campo elétrico aplicado perpendicular ao plano do BLG altera as energias de cada sítio. Devido a essa assimetria de energia entre camadas, surge um *bandgap* de energia no BLG, conforme ilustrado na figura 2d. A previsão do *bandgap* do BLG varia de acordo com o método utilizado, parametrizações e valor de campo elétrico, sendo previsto, por exemplo, um *bandgap* de saturação em campos elétricos elevados de  $E_{\text{bandgap}} \sim 0,4$  eV com o método do *tight binding* e  $E_{\text{bandgap}} \sim 0,35$  eV com métodos *ab initio* em DFT [72,77–79]. Por outro lado, estudos com espectroscopia infravermelha e transporte eletrônico relatam *bandgaps* menores do que  $E_{\text{bandgap}} \sim 0,25$  eV [72,80–84]. Apesar do *bandgap* do BLG ser bem menor do que semicondutores convencionais, o *bandgap* do BLG pode ser modulado por campos elétricos externos, enquanto nos semicondutores convencionais o *bandgap* é fixo por suas estruturas cristalinas. Essa vantagem do BLG é desejável por permitir o design e otimização de novos tipos de dispositivos para estudos de chaveamento, barreiras de potencial, junções pn, pnp e npn, e para a valetrônica.

Para estudos de valetrônica com BLG há algumas questões que devem ser analisadas com mais cuidado e envolvem a relação dos termos de energia do hamiltoniano e o empilhamento das camadas do BLG com o sentido do campo elétrico. A primeira questão levantada é: o que muda no hamiltoniano do BLG quando se inverte o sentido do campo

elétrico, porém mantém-se o empilhamento AB? Nessa situação as energias dos sítios A e B se invertem e o sinal da diferença de energia entre as camadas ( $\Delta$ ) também se inverte. Nesse caso, no hamiltoniano da equação 2.3 deve ser reescrito conforme o novo hamiltoniano representado na equação 2.4,

$$H_B = -\frac{1}{2m^*} \begin{pmatrix} 0 & (\pi^\dagger)^2 \\ \pi^2 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\Delta & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\Delta \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

A segunda questão levantada é: o que acontece se o empilhamento do BLG é invertido de AB para BA, mas com o campo elétrico é mantido em um sentido? Nessa situação a base dos auto-estados (orbitais A e B) se inverte e as energias do hamiltoniano devem ser invertidas [43]. O hamiltoniano desse sistema é equivalente ao hamiltoniano da equação 2.4. Essa análise de inversão dos termos de energia  $\Delta$  no hamiltoniano do BLG devido à variação do campo elétrico ou devido à mudança no empilhamento é fundamental para compreender a origem de fronteiras topológicas unidimensionais chamadas de *domain walls*. Nessas estruturas, a condução é unidirecional e governada por estados topológicos de borda relacionados ao índice de vale, possibilitando o design e a construção de filtros e válvulas de vale, o que é grande interesse no campo da valetrônica.

## 2.2 Domain walls em grafeno bicamada

O hamiltoniano do BLG foi estudado em um sistema onde o campo elétrico transversal era uniforme ao longo de todo o material e apontava apenas em um sentido. Uma pergunta interessante é: o que acontece com o hamiltoniano e as auto-energias do BLG quando o campo elétrico varia espacialmente? Mais especificamente, o que existe na interface que separa regiões com campos elétricos invertidos?

A figura 3a ilustra um dispositivo conceitual onde é possível criar uma fronteira entre duas regiões de BLG com campos elétricos invertidos [36, 41]. O campo elétrico é controlado por 4 contatos de *gate* independentes, que são separados lateralmente por uma pequena distância. No lado esquerdo, o potencial elétrico da camada superior ( $\epsilon_B=U2$ ) do BLG é maior do que a sua camada de baixo ( $\epsilon_A=U1$ ). No lado direito, o potencial elétrico da camada superior do BLG é menor do que a sua camada de baixo. Na interface entre os contatos de *gate* o potencial elétrico de cada camada do BLG varia espacialmente ao longo do eixo horizontal ( $U(x)$ ), conforme é ilustrado na figura 3b.

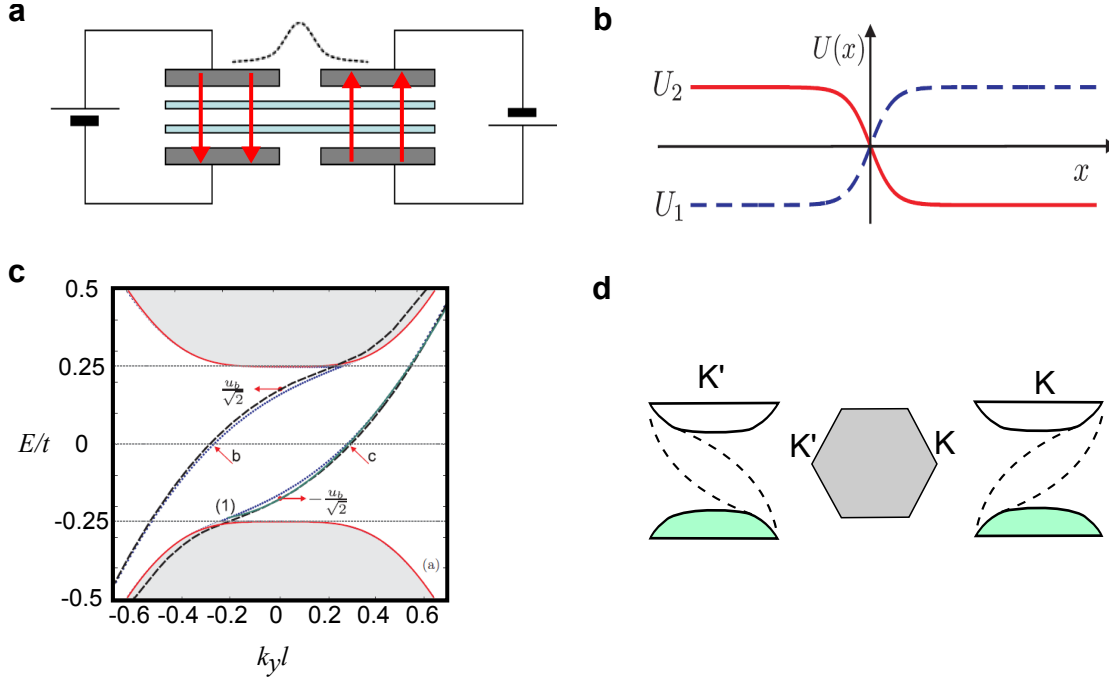


Figura 3 – **a.** Esquema de um dispositivo por onde é possível criar uma fronteira entre duas regiões de grafeno bicamada com campos elétricos invertidos (adaptado da referência [36]). **b.** Variação do potencial elétrico ao longo do eixo horizontal em cada camada do grafeno bicamada, de acordo com os campos elétricos da figura 3a (adaptado da referência [41]). **c.** Par de estados condutores, chamados de *kink states*, que existem na fronteira devido à variação do potencial elétrico. As bandas contínuas (cinza) são as bandas de condução e de valência do grafeno bicamada com *bandgap* (adaptado da referência [41]). **d.** Representação dos *kink states* em cada vale, onde nota-se que possuem velocidade de grupo opostas.

O hamiltoniano da equação 2.3 não considera a variação espacial do potencial das camadas. Assim, é necessário adapta-lo de modo a descrever esse novo sistema, em que a energia das camadas varia ao longo da direção horizontal (eixo-x). Esse novo hamiltoniano é descrito na equação 2.5,

$$H_B = -\frac{1}{2m^*} \begin{pmatrix} 0 & (\pi^\dagger)^2 \\ \pi^2 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\Delta(x) & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\Delta(x) \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Os auto-estados desse hamiltoniano são os spinores do BLG com duas componentes, que variam espacialmente nas direções  $x$  e  $y$ , isto é,  $\Psi(x, y) = [\psi_A(x, y), \psi_B(x, y)]^T$ . O spinor pode ser simplificado uma vez que o potencial varia apenas na direção  $x$ , isto é, o momento é conservado na direção- $y$ . Nesse caso, a função de onda na direção  $y$  é semelhante a ondas planas e serão analisadas somente as componentes do spinor na direção  $x$ ,  $\Psi(x) = [\psi_A(x), \psi_B(x)]^T$ . A equação de auto-energias utilizando o hamiltoniano da equação 2.5 e o spinor dá origem a um sistema de equações diferenciais de segunda

ordem [36, 41], que é apresentado na equação 2.6,

$$\begin{aligned} [\partial_{x'} + k'_y]^2 \psi_b &= [\epsilon - u(x')] \psi_a \\ [\partial_{x'} - k'_y]^2 \psi_a &= [\epsilon - u(x')] \psi_b \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde alguns parâmetros foram normalizados:  $x' = x/l$ ,  $k'_y = k_y l$  e  $u(x') = \Delta(x)/2l$ , com  $l = \hbar v_F / 2m^*$ . Para resolver o conjunto de equações 2.6 é necessário determinar uma função para a variação do potencial ao longo da interface. Uma função adequada para modelar esse tipo de potencial é representada na equação 2.7,

$$u(x') = u_b \tanh(x'/\delta), \quad (2.7)$$

onde o termo  $u_b$  é o potencial máximo nas camadas devido ao potencial dos *gates* e tem unidade adimensional, e o termo  $\delta$  é a largura da interface.

No caso de um potencial degrau ( $\delta = 0$ ), o conjunto de equações 2.6 tem solução analítica [36, 41]. Para  $\delta \neq 0$ , que são perfis de potencial realísticos, a solução do conjunto de equações 2.6 é obtida numericamente. Considerando o potencial degrau e soluções ao redor do vale K, obtém-se o espectro energia-momento, que são as duas curvas ilustradas na 3c. As regiões em cinza da figura 3c não fazem parte da solução do conjunto de equações 2.6. Elas são os estados ordinários das bandas de condução e de valência do BLG e foram ilustradas para servirem de guia da localização das curvas do espectro energia-momento. Essas bandas de energia foram obtidas da expressão  $\epsilon = \pm \sqrt{(k'_y + u_b)^2}$ , onde  $u_b = \pm 0,25$  é o máximo potencial de *gate*. As curvas do espectro inserem-se energeticamente dentro do *bandgap* do BLG e existem somente na interface. Para o vale K', há também duas curvas do espectro, mas elas possuem inclinações opostas ao espectro do vale K. Os espectros de cada vale K e K' estão ilustrados na figura 3d. Os estados associados a esses espectros são chamados de estados torcidos (em inglês, *kink states*) devido ao formato da variação do potencial na interface (figura 3b), que parecem ser "torcidos" ao atravessar a interface. Uma propriedade interessante dos *kink states* é que sua velocidade de grupo é oposta em cada vale. Outra propriedade interessante, é que esses estados são confinados na interface, isto é, o módulo quadrático da função de onde é localizado no meio da interface [36, 41]. Desse modo, o movimento eletrônico é unidirecional na interface e guiado por estados localizados em apenas um dos vales. Os *kink states* têm origem topológica pois existem em uma interface que separa domínios com diferentes índices topológicos. Logo, a fronteira ou interface é chamada de *domain wall*. Por fim, é importante mencionar que *kink states* também existem em *domain walls* formados na fronteira AB-BA, sob ação de um campo elétrico em apenas um sentido [43].

## 2.3 Origem topológica dos *kink states*

A simetria de inversão do BLG é quebrada na presença de um campo elétrico perpendicular ao seu plano e o material torna-se um isolante. O estado isolante do BLG é classificado por um índice topológico, que depende de um número inteiro conhecido como número de Chern e do índice de vale. Na superfície que separa materiais com índices topológicos inequivalentes (como na superfície entre o BLG isolante e o vácuo) existem estados condutores chirais que se propagam unidimensionalmente. No BLG, esse fenômeno de transporte topológico é chamado de Efeito Hall de Vale - EHV - e estados com índices de vale distintos propagam-se em direções opostas nas bordas do material. Há dois tipos de estados 1D que podem se propagar nas bordas do BLG sob o EHV. Há os estados que se propagam pelas bordas do BLG e são governados unicamente pelo EHV [6, 24, 85–88]. E há estados que ocorrem na interface que separa regiões de BLG com diferentes números topológicos e são associados ao EHV com índices opostos [36, 38, 39, 41–43]. Esse último tipo de estados são os *kink states* e se propagam com condutividade Hall de vale opostos no *domain wall*. A origem topológica dos *kink states* previne espalhamentos nas bordas do BLG mesmo se o material tiver diferentes terminações cristalográficas (zig-gag ou armchair) [39].

### 2.3.1 Topologia

Topologia é o ramo da matemática que estuda propriedades geométricas de objetos que são insensíveis a deformações suaves [89]. Por exemplo, uma esfera pode ser deformada suavemente até se transformar em um prato ou em um cubo, mas uma esfera não pode ser deformada suavemente num anel ou numa caneca. Esses objetos (esfera e anel) são diferenciados por um número inteiro chamado de genus ( $g$ ), que é um invariante topológico. O genus é, essencialmente, o número de buracos do objeto, conforme ilustrado na figura 4a. O Teorema de Gauss-Bonnet estabelece que a integral da curvatura Gaussiana  $K$  de uma superfície define um invariante topológico inteiro,  $\chi$ , chamado de característica de Euler [89, 90], conforme representado na equação 2.8,

$$\chi = \frac{1}{2\pi} \int_S K dA. \quad (2.8)$$

A relação entre o genus e a característica de Euler é quantizada e estabelecida pela relação  $\chi = 2 - 2g$ . Por exemplo, uma esfera tem curvatura  $K = \frac{1}{R^2}$  e  $\chi = 2$ , ou seja, genus zero. Um anel tem genus 1, ou seja,  $\chi = 0$ . Portanto, tanto  $\chi$  quanto  $g$  são números inteiros e invariantes.

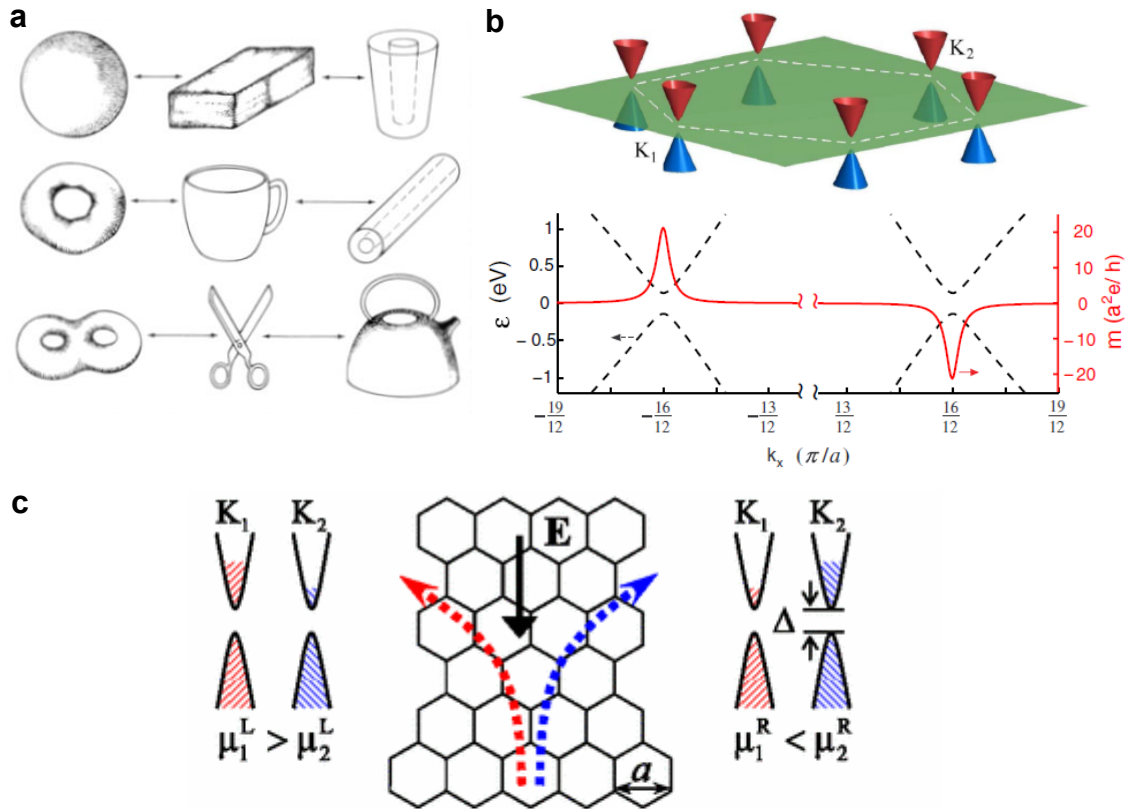


Figura 4 – **a.** Ilustração de objetos classificados de acordo com seu invariante topológico. Visualmente, a quantidade de furos dos objetos definem números inteiros chamados de invariantes topológicos (adaptado da referência [91]). **b.** O painel superior representa as bandas de energia com *bandgap* de um grafeno com quebra de simetria de inversão. O painel inferior mostra os momentos orbitais magnéticos (vermelho) que possuem distribuição similar à curvatura de Berry (adaptado da referência [24]). Nota-se que as distribuições da curvatura de Berry possuem sinais opostos nos vales K e K'. **c.** Ilustração do Efeito Hall de Vale, no qual a curvatura de Berry induz uma corrente polarizada de vale em diferentes sentidos, criando um acúmulo desigual de cargas em cada borda (adaptado da referência [24]).

### 2.3.2 A curvatura de Berry e o teorema de Chern

Segundo Kane [90]: "Como a topologia pode ser utilizada para caracterizar fases da matéria? Ela é relacionada com a classificação topológica de isolantes. Um isolante é um material que tem energia de *bandgap* para excitações eletrônicas, que separam o estado fundamental dos estados excitados. Isso leva a uma noção de equivalência topológica baseada no princípio de continuidade adiabática. Isolantes são equivalentes se eles podem ser alterados uns nos outros por pequenas mudanças no Hamiltoniano, de modo que o sistema sempre permanece no estado fundamental. Esse processo é possível se existe uma energia de *bandgap*  $E_G$  que define a escala do quanto devagar um processo adiabático

deve ser. Então, isolantes são equivalentes se existe um caminho adiabático que os conecta enquanto a energia de *bandgap* permanece finita. Segue-se que para conectar isolantes topologicamente inequivalentes deve-se necessariamente haver uma transição de fase, na qual a energia de *bandgap* se anula".

Dois parâmetros importantes na teoria topológica de bandas são a fase e curvatura de Berry. Os estados de Bloch em um cristal são invariantes por tipos de transformações estabelecidas na equação 2.9,

$$|u(\mathbf{k})\rangle \rightarrow e^{i\phi(\mathbf{k})} |u(\mathbf{k})\rangle. \quad (2.9)$$

Essa transformação lembra uma transformação de calibre, assim como é feito em eletromagnetismo. Por isso ela leva à definição de uma nova grandeza chamada conexão de Berry ou potencial de calibre [90, 92], representada na equação 2.10,

$$\mathbf{A} = -i \langle u(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} | u(\mathbf{k}) \rangle. \quad (2.10)$$

onde  $\mathbf{A}$  é similar ao potencial vetor do eletromagnetismo e segundo a equação 2.9 ele se transforma de acordo com  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla_{\mathbf{k}}\phi(\mathbf{k})$ . É importante notar que apesar de  $\mathbf{A}$  não ser um invariante de calibre, é possível definir uma grandeza análoga ao fluxo magnético, chamada de fase de Berry, que é um invariante de calibre. Em um caminho fechado C no espaço dos momentos [90, 92] define-se a relação da equação 2.11,

$$\gamma_C = \oint_C \mathbf{A} d\mathbf{k} = \int_S \Omega d^2\mathbf{k}. \quad (2.11)$$

A quantidade  $\Omega = \nabla \times \mathbf{A}$  é chamada de curvatura de Berry [90, 92]. A curvatura de Berry é análoga ao campo magnético, porém atuando no espaço dos momentos. Um importante teorema nos estudos de estados topológicos da matéria é o teorema de Chern [92], que estabelece que a integral da curvatura de Berry sobre uma superfície 2D fechada é igual a um múltiplo inteiro de  $2\pi$ . O resultado desse teorema é sintetizado na equação 2.12,

$$\oint \Omega dS = 2\pi m, \quad (2.12)$$

onde m é um número inteiro. O número inteiro m é chamado de "número de Chern" ou "índice de Chern" de uma superfície. Ele também é considerado o "índice topológico" ou "carga topológica" dos estados de uma superfície. O teorema de Chern em teoria da estrutura eletrônica é análogo ao teorema de Gauss-Bonnet para superfícies geométricas.

A zona de Brillouin do grafeno é uma superfície 2D fechada. Assim, de acordo com o teorema de Chern, o número de Chern (C) do grafeno [38] é representado na expressão da equação 2.13,

$$C = \frac{1}{2\pi} \int_{BZ} \Omega(\mathbf{k}) d^2\mathbf{k}. \quad (2.13)$$

Para calcular o número de Chern do grafeno é necessário conhecer a curvatura de Berry no *bulk* do grafeno isolante. A equação 2.14 representa o valor da curvatura de Berry para o grafeno monocamada em baixas energias (onde é válido o vetor de onda q) [24],

$$\Omega(q) = \tau_z \frac{3\Delta}{2(\Delta^2 + 3q^2)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.14)$$

onde  $\tau = \pm 1$  é o índice de vale, sendo +1 para o vale K e -1 para o vale K'. De modo similar, a equação 2.15 estabelece o valor da curvatura de Berry para o grafeno bicamada [93],

$$\Omega \approx -\tau \left(\frac{\hbar p}{2m}\right)^2 \frac{\Delta}{\epsilon(p)^3}, \quad (2.15)$$

onde,  $\epsilon(p) = \sqrt{\left(\frac{p^2}{2m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta}{2}\right)^2}$ .

A curvatura de Berry do grafeno tem distribuição centrada ao redor dos dois vales. Essa distribuição é similar ao de momentos orbitais magnéticos, conforme ilustrado na figura 4b. Tanto no grafeno monocamada quanto no BLG, a curvatura de Berry tem distribuição oposta ou invertida para cada vale, conforme se comprova nas equações 2.14 e 2.15, e na ilustração da figura 4b. No grafeno, o número de Chern é chamado de número de Chern de vale [39] devido à sua dependência com o índice de vale. De acordo com a equação 2.13 os números de Chern de vale são obtidos pela integração da curvatura de Berry dos momentos da zona de Brillouin 2D até o infinito [24, 26, 36, 94]. Normalmente, os números de Chern de sistemas 2D com *gap* são chamados de cargas topológicas, denotado por  $\widetilde{N}_3$ , como uma lembrança de que os índices topológicos desses sistemas são relacionados à cargas topológicas  $N_3$  de pontos de Fermi localizados no espaço momento-real 3D estendidos [36, 39]. O valor da carga topológica do grafeno monocamada é estabelecido na equação 2.16,

$$\widetilde{N}_3 = \frac{1}{2\pi} \int d^2q \Omega(q) = \frac{1}{2} \tau_z \text{sgn}(\Delta). \quad (2.16)$$

E para o grafeno bicamada, o valor da carga topológica é estabelecido na equação 2.17,

$$\widetilde{N}_3 = \tau_z \text{sgn}(\Delta). \quad (2.17)$$

Nas equações 2.16 e 2.17 o valor  $\text{sgn}(\Delta)$  é relacionado com o sentido do campo elétrico, isto é,  $+1$  para campo elétrico no sentido para cima e  $-1$  para campo elétrico no sentido para baixo.

### 2.3.3 O Efeito Hall de Vale

Qual é a relação da curvatura de Berry com as simetrias do grafeno e com a condutividade elétrica? Uma importante propriedade da curvatura de Berry é o seu vínculo com as simetrias do material. Para um material com simetria de reversão temporal a curvatura de Berry é  $\Omega(-k) = -\Omega(k)$  e para um material com simetria de inversão  $\Omega(-k) = \Omega(k)$ . O grafeno (monocamada e de mais camadas) possui intrinsecamente ambas as simetrias. Nessa condição, a curvatura de Berry do grafeno é zero (solução trivial), pois essa é a única solução que satisfaz ambas as simetrias. Uma curvatura de Berry não-trivial passa a existir no grafeno quando uma das suas simetrias é quebrada. Por exemplo, quebra-se a simetria de inversão esticando o grafeno monocamada ou aplicando-se um campo elétrico perpendicular ao plano do grafeno bicamada. A simetria de reversão pode ser quebrada aplicando-se um campo magnético perpendicular ao plano do grafeno. Quando apenas a simetria de inversão é quebrada, a curvatura de Berry é caracterizada somente pela simetria de reversão, ou seja,  $\Omega(-k) = -\Omega(k)$ . Nessa situação, a distribuição da curvatura de Berry têm sinais opostos nos vales do grafeno, o que está de acordo com os cálculos das equações 2.14 e 2.15. Essa distribuição oposta nos vales do grafeno faz com que o número de Chern de vale (ou índice topológico) seja zero. O número de Chern de vale do grafeno é nulo pois a integração da equação 2.13 é feita sobre toda a superfície da sua zona de Brillouin e computa as contribuições das curvaturas de Berry de ambos os vales, que tem sinais opostos [24].

Se o número de Chern de vale do grafeno é nulo, como é possível relacionar esse índice ou carga topológico(a) com a condutividade elétrica? Para avaliar a contribuição do número de Chern de vale com a condutividade Hall de vale, devemos analisar somente o que acontece em um dos vales. Em um cristal, a velocidade eletrônica é determinada pela velocidade de grupo na presença de um campo elétrico transversal. A existência da curvatura de Berry adiciona à velocidade eletrônica um termo de velocidade anômala, que é proporcional à curvatura de Berry [95]. A relação da velocidade eletrônica com a velocidade de grupo e com a velocidade anômala é estabelecida na equação 2.18,

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k} + \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \times \Omega(\mathbf{k}). \quad (2.18)$$

A corrente elétrica é calculada em termos da velocidade eletrônica e da distribuição

de Fermi-Dirac [95], conforme estabelecido na equação 2.19,

$$\mathbf{J} = -e \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} f \dot{\mathbf{r}}, \quad (2.19)$$

onde  $f$  é a função de distribuição de Fermi-Dirac. De acordo com a 2.18, a corrente é composta por duas contribuições. A equação 2.20 representa a contribuição devido à velocidade anômala da curvatura de Berry [24, 95],

$$\mathbf{J}^\Omega = -\mathbf{E} \times \frac{e^2}{\hbar} \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} f_0 \Omega(\mathbf{k}). \quad (2.20)$$

A condutividade Hall anômala [24, 95] segue da equação 2.21.

$$\sigma_H^{int} = 2 \frac{e^2}{\hbar} \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} f_0 \Omega(\mathbf{k}), \quad (2.21)$$

onde o fator 2 vem da degenerescência de spin. Comparando a condutividade Hall anômala com a expressão da carga topológica do BLG (equação 2.17), obtêm-se a condutividade Hall de vale do BLG [24, 36, 38], expresso na equação 2.22,

$$\sigma_H = 2 \frac{e^2}{\hbar} \widetilde{N}_3 = 2 \frac{e^2}{\hbar} \tau_z \text{sgn}(\Delta). \quad (2.22)$$

A condutividade Hall depende do índice de vale  $\tau_z = \pm 1$  (+1 para o vale K e -1 para o vale K'). Isso significa que em um grafeno monocamada ou um grafeno bicamada com *bandgap* (quando há quebra de uma das simetrias) há uma corrente de vale, na qual os portadores de carga em cada vale propagam-se em direções opostas ao longo do material. Esse é o efeito conhecido como Efeito Hall de Vale [24, 26–29]. Em dispositivos de grafeno é difícil determinar diretamente a condutividade Hall de vale, uma vez que as medidas elétricas em dispositivos são conduzidas normalmente na configuração com dois terminais. Nessas medidas, as contribuições da condutividade Hall de cada vale se anulam, uma vez que propagam-se em sentidos opostos. Um modo de detectar essas contribuições da condutividade de vale envolve medidas de resistência não-local com a configuração de barra Hall. Nessa configuração, a corrente elétrica aplicada entre os extremos da barra Hall cria uma corrente de vale e devido ao EHV, ocorre um acúmulo desigual de cargas nas bordas do grafeno, que pode ser visualizado na ilustração da figura 4c. Isso cria uma diferença de potencial entre as bordas, que é identificada por uma resistência não-local e é uma evidência da existência de estados de vale que contribuem para o EHV [27–29].

### 2.3.4 Estados de borda topológicos em *domain walls*

Uma forma de medir diretamente a condutividade Hall de vale em grafeno é na interface de *bulks* com diferentes condutividades Hall de vale, isto é, em um *domain wall*. A

carga topológica no *domain wall* é a diferença entre as contribuições das cargas topológicas do lado esquerdo e direito do grafeno,  $\nu = \widetilde{N}_3(\text{dir}) - \widetilde{N}_3(\text{esq})$  [36]. Considerando a situação em que o *domain wall* é criado em um BLG sob efeito de campos elétricos com polaridades invertidas, de acordo com a equação 2.17, o lado direito do BLG tem carga topológica  $\widetilde{N}_3 = \tau$  (sinal positivo pois o campo elétrico aponta para cima -  $\Delta > 0$ ) e o lado esquerdo tem carga topológica  $\widetilde{N}_3 = -\tau$  (sinal negativo pois o campo elétrico aponta para baixo -  $\Delta < 0$ ). Desse modo, a carga topológica no *domain wall* do BLG é  $\nu = \tau - (-\tau) = 2\tau$ . Da relação entre a condutividade Hall e a carga topológica, estabelecida na equação 2.22, obtêm-se a condutividade no *domain wall* [25, 36, 38, 39], representada na equação 2.23,

$$\sigma = 2\frac{e^2}{h}\nu = 2\frac{e^2}{h}2\tau = 4\frac{e^2}{h}\tau. \quad (2.23)$$

Assim, fica estabelecida a existência de estados de borda topológicos conhecidos como *kink states* em um *domain wall*. A contribuição dos *kink states* para a condutividade Hall em um *domain wall* é  $\sigma = 4\frac{e^2}{h}$  para o vale K e  $\sigma = -4\frac{e^2}{h}$  para o vale -K. Em termos de resistência, onde  $R = \frac{1}{G} = \frac{h}{4e^2}$ , esse valor equivale a aproximadamente  $R = 6,5 \text{ k}\Omega$ . A condutividade Hall no *domain wall* é criada por uma corrente de vale polarizada ao longo do *domain wall*, isto é, ocorre em apenas uma direção e é governada pelo índice de vale. Desse modo, em um *domain wall* é possível controlar uma corrente de vale polarizada, onde a condução de vale é alternada invertendo o campo elétrico transversal aplicado entre os terminais elétricos.

## 2.4 Evidências experimentais de *kink states* em *domain walls*

Experimentalmente, é complicado fabricar um *domain wall*. Apenas recentemente foram descobertas evidências experimentais desses domínios topológicos em grafeno bicamada [45, 48, 49]. Até a apresentação dos resultados deste trabalho, existiam apenas dois tipos de arquiteturas para estudar *domain walls*: um controlado pela inversão eletrostática de campos elétricos e outro criado pela mudança do empilhamento da rede cristalina do grafeno bicamada (fronteiras AB-BA).

*Domain walls* formados nas fronteiras AB-BA de um BLG, ilustrado na figura 5a, foram os primeiros a serem estudados experimentalmente [45], uma vez que podem surgir naturalmente em grafeno suportados sobre substratos rugosos. As fronteiras AB-BA *domain walls* não são visíveis, mas podem ser observadas em medidas de espectroscopia infravermelha de campo próximo, conforme ilustrado na figura 5b. As linhas brancas observadas no grafeno bicamada suportado sobre o  $\text{SiO}_2$  surgem devido a uma mudança da condutividade local do BLG e não foram observadas grafeno monocamada, sendo reconhecidas como domínios AB-BA. As medidas de transporte eletrônico mostraram diferentes comportamentos de condução no *bulk* do BLG e nos domínios AB-BA. O *bulk*

do BLG mostrou um comportamento isolante, com sua resistência sendo modulada pelo campo elétrico, conforme ilustrado na figura 5c. O domínio AB-BA revelou-se um canal condutor balístico em campos elétricos elevados, com a resistência de dois terminais saturando em valores próximos da resistência balística de  $R = \frac{h}{4e^2}$ , conforme mostrado na figura 5d. Contudo, calculou-se que o livre caminho médio do canal balístico era limitado a valores menores que 400 nm, devido a espalhamentos intervalos induzidos pelo substrato e pela variação de empilhamentos ao longo do canal. Por outro lado, mesmo com um livre caminho médio curto, os resultados desse trabalho revelaram pela primeira vez evidências da existência de *domain walls* e *kink states* em grafeno bicamada.

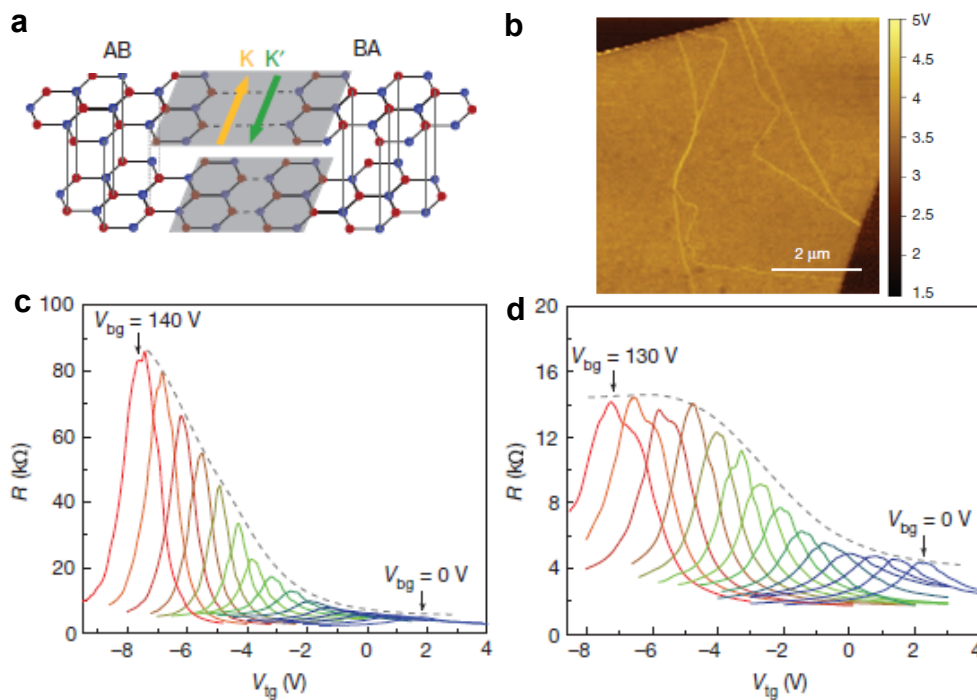


Figura 5 – **a.** Representação esquemática de uma fronteira de um grafeno bicamada com diferentes empilhamentos (AB-BA). **b.** Medida de espectroscopia de campo próximo revelando fronteiras AB-BA em amostras de grafeno bicamada. **c,d.** Comparação de medidas da resistência em função da tensão de *gate* em contatos elétricos sobre o grafeno bicamada sem fronteira AB-BA e sobre o grafeno bicamada com as fronteiras AB-BA, respectivamente. Enquanto no grafeno bicamada sem a fronteira a resistência sempre cresce com o campo elétrico, no grafeno bicamada com a fronteira ocorre uma saturação da resistência. A saturação da resistência é um indício de que essas regiões são canais balísticos, onde a condução eletrônica têm os índices de spin e vale preservados. Todas as figuras foram extraídas e adaptadas da referência [45]

Observar indícios de condução topológica em *domain walls* em dispositivos valetônicos com interface controlada eletrostaticamente é complicado. Os *kink states* existem somente em *domain walls* estreitos, em canais com largura da ordem de poucas dezenas de

nanômetros. Fabricar dispositivos com canais estreitos é desafiador e envolve o "estado da arte" da fabricação de dispositivos. Por isso, a observação de evidências de *kink states* em dispositivos valetrônicos com interface controlada eletrostaticamente ocorreram em 2016 e 2017 [48, 49], alguns anos após a descoberta desses estados topológicos nas fronteiras AB-BA em grafeno bicamada. As figuras 6a e 6b mostram, respectivamente, o esquema dessa arquitetura e uma imagem de microscopia eletrônica de um dispositivo, revelando o canal nanométrico entre os *gates* [48]. Nessa arquitetura, o grafeno bicamada foi estava suportado sobre o hBN, um substrato com poucos defeitos de rede e atomicamente plano. Esse substrato preserva as propriedades intrínsecas do grafeno e permite uma condução eletrônica com pouco espalhamento.

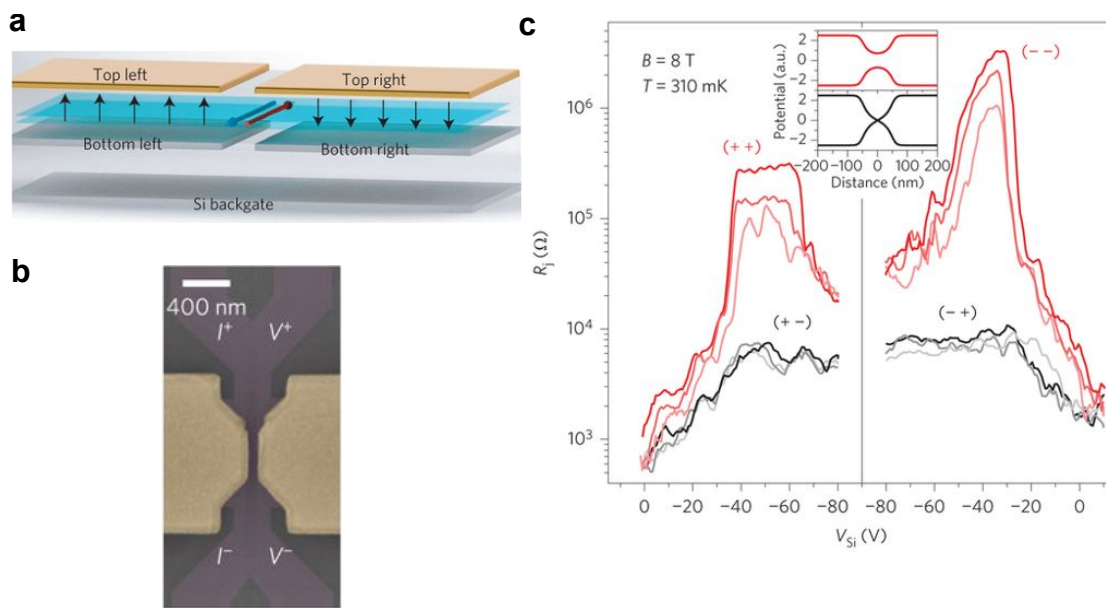


Figura 6 – **a.** Esquema de um dispositivo para controlar eletrostaticamente a formação de um *domain wall* em uma amostra de grafeno bicamada ensanduichado entre dois cristais de hBN. **b.** Imagem de um dispositivo real baseado no esquema da figura 6a. **c.** Comparação da resistência em função da tensão de *gate* (campo elétrico) no canal entre os *gates* na situação de campo elétrico no mesmo sentido em ambos *gates* (vermelho) e na situação de campos elétricos invertidos (preto). Para melhorar o isolamento do canal de condução foi aplicado um campo magnético de  $B = 8 \text{ T}$  e a temperatura foi mantida em  $T = 300 \text{ mK}$ . Enquanto que nas curvas vermelhas a resistência é elevada ( $M\Omega$ ), na curva em preto a resistência satura próximo de  $R = 6,5 \text{ k}\Omega$ , o que revela uma evidência da formação de um *domain wall* conforme a previsão teórica [36]. Todas as figuras foram extraídas e adaptadas da referência K [48]

As caracterizações das propriedades de transporte elétrico mostraram evidências de uma condução dominada por estados topológicos em um *domain wall*. A figura 6c mostra uma comparação entre a resistência da interface entre os *gates* na situação de campos elétricos invertidos (preto) e no mesmo sentido (vermelho). Foi observada uma

saturação da resistência em torno de  $R = \frac{h}{4e^2}$  quando os campos elétricos estavam com a polaridade invertida nos dois lados (na condição de formação do *domain wall*). Por outro lado, quando o campo elétrico dos dois lados tinha o mesmo sentido, observou-se que a resistência era elevada, da ordem de  $M\Omega$ . Outro resultado interessante deste trabalho foi a melhoria significativa do livre caminho médio, aproximadamente 10 vezes superior ao grafeno sobre  $\text{SiO}_2$ . Um segundo trabalho com esse tipo de arquitetura também observou evidências dos *kink states* e obteve melhorias significativas do livre caminho médio nos canais topológicos [49].

Até o momento, pouco progresso foi feito em dispositivos valetrônicos que exploram domínios AB-BA. Esses domínios são difíceis de identificar [45, 46] e foram encontrados ou fabricados apenas sobre o substrato rugoso  $\text{SiO}_2$  [47]. Esse substrato é conhecido por criar espalhamentos eletrônicos no grafeno e limitar o comportamento isolante do *bulk*, que reduz o comprimento do livre caminho médio ao longo do canal formado no *domain wall*. A arquitetura de múltiplos *gates* e com grafeno suportado sobre o hBN apresentou uma melhoria significativa na condução eletrônica de vale. Porém, ainda é difícil e complexo fabricar canais topológicos estreitos (com poucas dezenas de nanômetros) entre os terminais de *gate*.



### 3 Metodologia

Os desafios na área que investigam experimentalmente *domain walls* em grafeno bicamada são: aumentar o livre caminho médio com o índice de vale preservado e criar canais de condução ultrafinos. Para superar as limitações dos trabalhos desenvolvidos até esse momento, são necessárias novas ideias e a criação de novas arquiteturas de *domain wall*. Nesse trabalho propomos uma nova arquitetura de *domain wall*: a borda curvada de um grafeno bicamada dobrado na presença de um campo elétrico perpendicular ao plano do grafeno. Com base nos resultados de medidas de transporte eletrônico e AFM, observamos que essa arquitetura apresenta algumas vantagens em comparação com as arquiteturas conhecidas de *domain wall*. O canal de condução na borda curvada possui espessura ultrafina (100 nanômetros de largura) e forma-se naturalmente na dobra. Além disso, ele é facilmente criado com a aplicação de campo elétricos em apenas um sentido, isto é, utilizando somente 2 *gates*. Essa característica dispensa o complicado alinhamento nanométrico de múltiplos *gates*. Também observamos evidências do transporte balístico com os índices de vale e spin preservados ao longo do canal. O livre caminho médio calculado do canal balístico na borda curvada é igual ou superior ao dos outros trabalhos experimentais com *domain walls*. Por fim, medimos a condução pelos estados de vale em temperaturas acima da criogênica, que pode facilitar a fabricação de dispositivos valetrônicos que operem em temperaturas elevadas.

Esse capítulo se inicia com uma seção de introdução teórica e em seguida aborda a parte experimental, que foi o foco deste trabalho. Na introdução teórica será discutida a formação de um *domain wall* na borda curvada de uma grafeno bicamada dobrado sob efeito de um campo elétrico perpendicular ao seu plano. O resultado teórico indica que o *domain wall* criado na borda curvada é equivalente à combinação de *domain walls* formados na interface de campos elétricos invertidos e fronteiras AB-BA. Nas seções de resultados experimentais, serão apresentadas as principais etapas de planejamento e fabricação dos dispositivos valetrônicos. Em seguida, serão apresentados os principais resultados e as análises baseadas nas caracterizações de transporte eletrônico. Um desses resultados é a medida da resistência quantizada em  $R = \frac{h}{4e^2}$  na borda curvada. Essa é uma evidência do transporte balístico com spin e vale preservados e foi observada em dois dispositivos. Ao longo das seções serão comparados os regimes de condução da borda curvada e do *bulk* do grafeno bicamada dobrado. Essa comparação revela que a borda curvada é condutora, enquanto o *bulk* apresenta características de um semicondutor de *bandgap* modulável. Também serão apresentadas as características de condução sob diversas condições de campo magnético e temperatura. Por fim, serão apresentadas evidências da formação de um *domain wall* em uma segunda amostra de grafeno bicamada dobrado, que demonstra

a reprodutibilidade das medidas em diferentes dispositivos valetônicos.

Os principais resultados desse trabalho foram publicados em janeiro de 2019 pela revista internacional *Communication Physics*, da editora Nature [96]. A página de apresentação do artigo está ilustrado na figura 7.

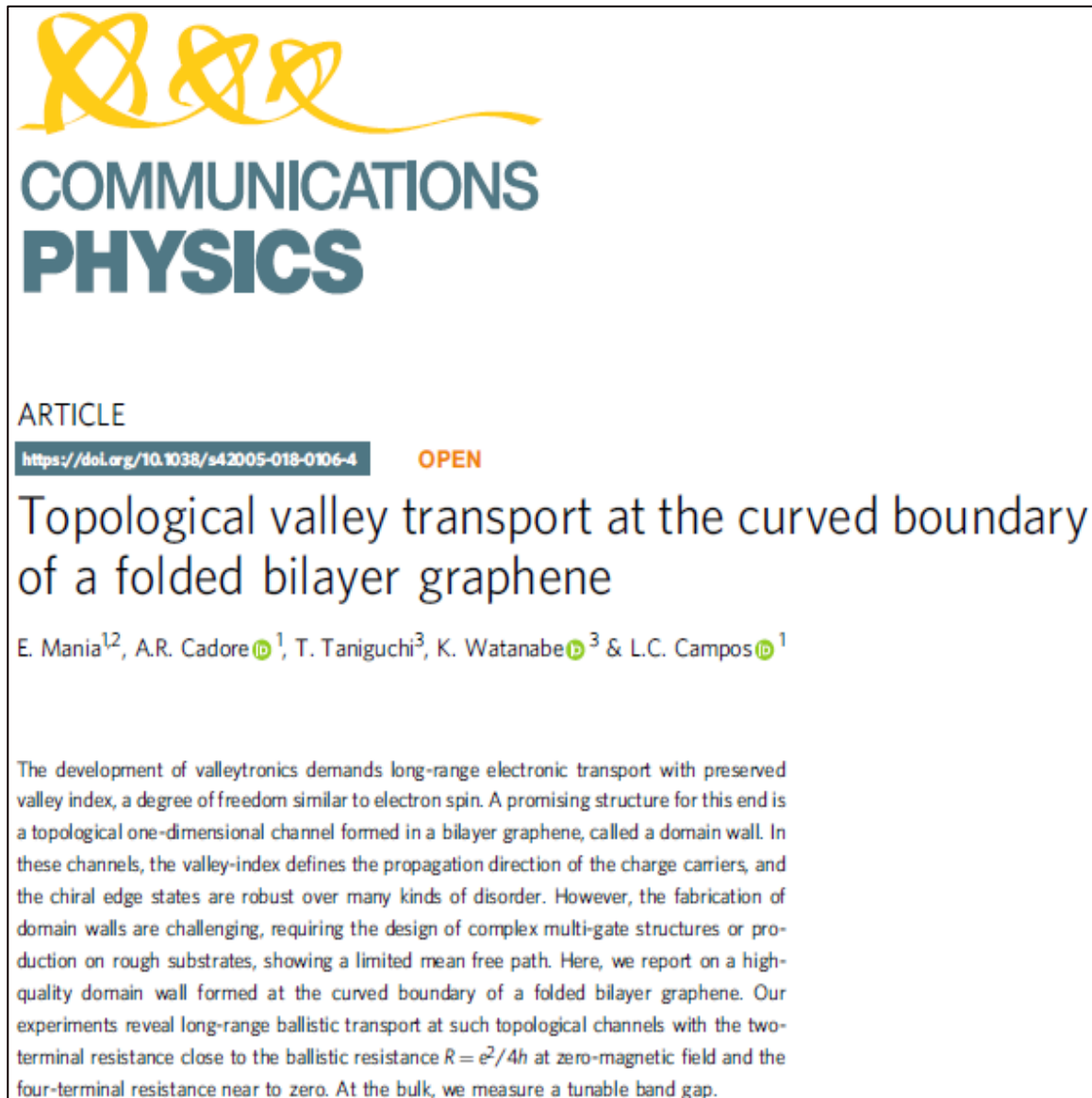


Figura 7 – a. Página de apresentação do artigo publicado com os resultados desse trabalho.

### 3.1 Formação de um *domain wall* na borda curvada de um grafeno bicamada dobrado

Os modelos existentes para estudar a formação de *domain walls* consideram que o grafeno bicamada é plano [36, 41–43]. Esses modelos exploram duas condições para a formação de um *domain wall*, que combinam sentido de campo elétrico e empilhamento do

grafeno bicamada. Na primeira condição, o *domain wall* forma-se na interface em que o campo elétrico inverte seu sentido, mas o grafeno bicamada mantém o empilhamento AB. Na segunda condição, o sentido do campo elétrico não se altera e o *domain wall* forma-se na interface em que o empilhamento do grafeno bicamada se inverte de AB para BA. Nessa seção será apresentada uma nova condição para a formação de um *domain wall*, que considera que o grafeno bicamada não é totalmente plano, mas é dobrado sobre si mesmo. O grafeno bicamada dobrado é composto por uma parte com dois grafenos bicamadas empilhados, chamada de *bulk*, e uma interface curvada. No *bulk*, o empilhamento das bicamadas é invertido. Para que o *domain wall* seja formado aplica-se um campo elétrico com sentido fixo e perpendicular ao plano do *bulk*. Sob efeito desse campo elétrico, o *bulk* torna-se um isolante. Na borda curvada o campo elétrico torna-se paralelo às camadas do grafeno bicamada. Essa borda encontra-se na interface do *bulk* isolante e será nela que o *domain wall* será formado.

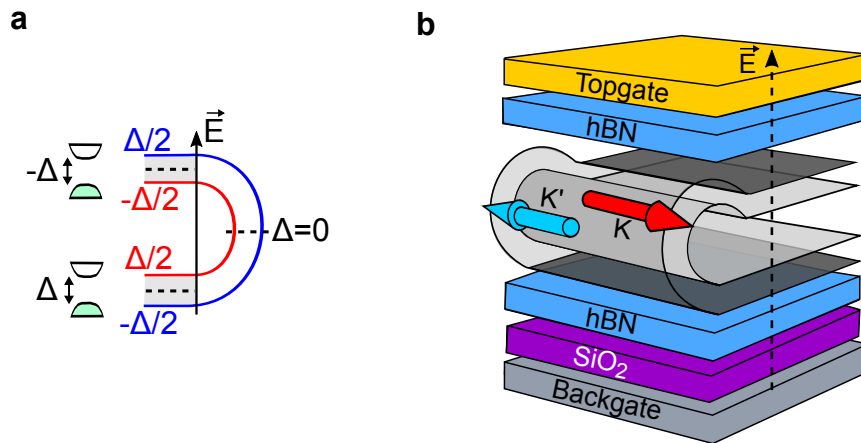


Figura 8 – **a.** Esquema de um grafeno bicamada dobrada sob efeito de um campo elétrico. As folhas de cada grafeno bicamada (superior e inferior) possuem diferentes energias potenciais, o que cria um *bandgap* de energia dado pela diferença de energia entre cada folha. Na dobra, o campo elétrico é paralelo às folhas, isto é, as energias potenciais são iguais e a diferença de energia é zero. Nessa região forma-se um *domain wall*. **b.** Esquema de um dispositivo eletrônica baseado em um grafeno bicamada dobrado. A grafeno bicamada dobrado é ensanduichado entre dois dielétricos (hBN), sendo que um deles é posicionado sobre outro dielétrico ( $\text{SiO}_2$ ). O campo elétrico é aplicado nesses dispositivos pelos *gates*, o *backgate* (embaixo) e o *topgate* (em cima). Pela borda curvada ocorre condução unidirecional por estados topológicos localizados nos vales K e K'.

Para explicar em mais detalhes da formação do *domain wall* na borda curvada, classifica-se os dois grafenos bicamadas do *bulk* como bicamada inferior e bicamada superior. Considera-se que, idealmente, não há interações entre as duas bicamadas e que a posição dos sítios A e B nas folhas de cada bicamada sejam parecidas, porém invertidas. Isto é,

se o grafeno bicamada dobrado fosse "desdobrado", ele teria empilhamento AB em toda a sua extensão. A figura 8a mostra um esquema de um grafeno bicamada dobrado sob efeito de um campo elétrico perpendicular. A linha vermelha (folha de cima da bicamada inferior e folha de baixo na bicamada superior) representa os sítios B e a linha azul (folha de baixo da bicamada inferior e folha de cima na bicamada superior) os sítios A. Nota-se que a posição delas é invertida nas duas bicamadas.

O campo elétrico altera a energia dos sítios A e B. Como as bicamadas são independentes, escolhe-se o potencial elétrico de referência no meio de cada bicamada. Primeiro será analisado o efeito do campo elétrico na bicamada inferior. A folha de grafeno inferior (sítio B, em azul) tem função de onda  $\Psi_B$  e possui uma energia  $-\Delta$ , segundo a convenção adotada na seção 1.3 do capítulo da Introdução. A folha de cima (sítio A, em vermelho) tem função de onda  $\Psi_A$  e energia  $+\Delta$ . O hamiltoniano que descreve as auto-energias desse grafeno bicamada é representado na equação 3.1,

$$H_B = -\frac{1}{2m^*} \begin{pmatrix} 0 & (\pi^\dagger)^2 \\ \pi^2 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\Delta & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\Delta \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Na bicamada superior, as folhas de grafeno (e conseqüentemente, os sítios A e B) invertem-se de posição. Isto é, nessa bicamada o sítio A aparece abaixo do sítio B. Essa inversão pode ser visualizada na figura 8a. Sob efeito do campo elétrico, o sítio A possui energia  $-\Delta$  e o sítio B tem energia  $+\Delta$ . O hamiltoniano que representa as auto-energias dessa bicamada é representado na equação 3.2,

$$H_B = -\frac{1}{2m^*} \begin{pmatrix} 0 & (\pi^\dagger)^2 \\ \pi^2 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\Delta & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\Delta \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Ao se comparar os hamiltonianos das equações 3.1 e 3.2 observa-se que as energias das bicamadas são invertidas, de modo parecido com o hamiltoniano em um *domain wall*. Os grafenos bicamadas são independentes, porém existe uma região que liga os dois, que é a região da dobra. A diferença de energia potencial se anula nas folhas do grafeno bicamada no meio da dobra, pois o campo elétrico fica paralelo às folhas de grafeno. Assim, cada folha tem a mesma energia potencial e a diferença de energias entre elas é zero,  $\Delta = 0$ . Desse modo, a energia de cada folha varia espacialmente ao passar da bicamada inferior para a bicamada superior. Ela inverte de sinal ao passar de um grafeno bicamada para outro e se anula no meio da dobra. Essa variação espacial de energia é semelhante com a aquela encontrada um *domain wall* sob efeito de campos elétricos invertidos ou com mudança de empilhamento. Assim, espera-se a formação de um *domain wall* na borda curvada do grafeno bicamada dobrado sob efeito de um campo elétrico perpendicular ao plano do grafeno. A formação de um *domain wall* em grafeno bicamada dobrado foi proposto em um trabalho teórico [97] poucos dias antes da publicação dos resultados

deste trabalho. Contudo, a arquitetura proposta para controlar o campo elétrico nos dois grafenos bicamadas do *bulk* é de difícil fabricação. Ela considera a utilização de 4 *gates* independentes, sendo que dois deles ficam ensanduichados entre os grafeno bicamadas do *bulk*.

## 3.2 Medidas de transporte eletrônico nos dispositivos valetrônicos

Nesse trabalho, investigou-se experimentalmente a existência de estados topológicos na borda curvada do grafeno bicamada. Para isso, conduziu-se um conjunto de medidas elétricas em dispositivos valetrônicos, cujas etapas de fabricação são descritas no anexo A. A figura 8b é uma ilustração esquemática de um dispositivo valetrônico baseado em bordas curvadas do grafeno bicamada. Para conduzir as medidas elétricas, os dispositivos foram conectados à uma haste e em seguidas foram inseridos no interior de um Oxford Spectromag 900G. Esse equipamento permite controlar a temperatura ( $T$ ) do sistema no intervalo de  $T = 1,2$  K (hélio líquido) e  $T = 300$  K (temperatura ambiente) e aplicar campos magnéticos ( $B$ ) de até  $B = 7$  T. Os contatos elétricos do dispositivo foram conectados, por meio da haste de medidas, a um sistema de medidas elétricas, pelo qual foi possível controlar a corrente elétrica, medir as tensões e aplicar os campos elétricos pelos terminais de *gate*. Os instrumentos do sistema de medidas são equipamentos de leitura e aplicação de tensão e corrente, como o amplificador *Lock-in*, fontes de tensão DC e um pré-amplificador, além de instrumentos para controlar e ler o campo magnético e a temperatura no interior do SpectroMag. O sistema de medidas também possui um conjunto de chaves liga e desliga, pelas quais foi possível manter os contatos elétricos do dispositivo aterrados, conectados aos equipamentos ou em aberto (não ligados ao terra e nem aos equipamentos).

## 3.3 Relações da densidade de carga e campo de deslocamento com os potenciais de *gate*, interpretação de mapas de cores, e testes de fuga

O campo elétrico perpendicular ao plano do grafeno dobrado e a densidade de cargas do *bulk* foram controlados pela aplicação de potenciais elétricos (tensão) pelos terminais de *backgate* e *topgate*. Dispositivos de grafeno com dois *gates* funcionam como capacitores de placas planas, no qual o grafeno é a placa metálica em comum. Essa configuração permite simultaneamente controlar a densidade de cargas (posição da energia de Fermi) e o campo elétrico no *bulk* do grafeno bicamada. Fica estabelecida nas equações 3.3 e 3.4 as conversões das tensões de *backgate* ( $V_{BG}$ ) e *topgate* ( $V_{TG}$ ) para densidade de carga ( $n$ )

e para campo de deslocamento (D), uma vez que o campo elétrico atravessa um dielétrico.

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{BN}}{e} \left( \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{BN} d_{SiO_2} + \epsilon_{SiO_2} d_{hBN}^{baixo}} V_{BG} + \frac{1}{d_{hBN}^{cima}} V_{TG} \right) + n_{dopagem} \quad (3.3)$$

$$D = \epsilon_{BN} \left( \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{BN} d_{SiO_2} + \epsilon_{SiO_2} d_{hBN}^{baixo}} V_{BG} - \frac{1}{d_{hBN}^{cima}} V_{TG} \right) + D_{dopagem} \quad (3.4)$$

Nessas equações, a densidade de cargas e o campo de deslocamento dependem das tensões aplicadas pelos *gates*, das espessuras dos dielétricos (d), da permissividade elétrica de cada material ( $\epsilon$ ), da dopagem e campos elétrico intrínsecos, induzidos pelo substrato ou por dopantes na superfície do grafeno. Nas condições em que a densidade de cargas é zero, isto é,  $n = 0 \text{ cm}^{-2}$ , os pontos experimentais são chamados de pontos de neutralidade de carga ou pontos de Dirac. Por outro lado, o campo de deslocamento é, na maioria das vezes, diferente de zero na condição da neutralidade de carga. Desse modo, pode-se encontrar condições eletrostáticas nas quais o *bulk* do grafeno bicamada dobrado é mantido na neutralidade de cargas e o campo elétrico é variado, de modo a controlar o *bandgap*. Nessas condições, o estado do *bulk* é isolante, uma vez que a energia de Fermi encontra-se dentro do *bandgap* e a condução de corrente é cortada.

O resultado de medidas elétricas conduzidas com dois *gates* são normalmente representadas em mapas de cores. A figura 9a ilustra um exemplo de medida da resistência em função das tensões de *backgate* e de *topgate*,  $R \text{ vs } V_{BG} \text{ vs } V_{TG}$ . Essa medida foi representada em um mapa de cores e em gráficos 3D. Observa-se que o máximo e mínimo de resistência são os extremos da escala de cores. Cada gráfico 3D é uma representação 2D da resistência em função da tensão de um dos *gates*, enquanto a tensão no outro *gate* é mantida fixa. Por exemplo, na representação da 9a o  $V_{TG}$  foi mantido fixo e obteve-se gráficos de  $R \text{ vs } V_{BG}$ .

Para ilustrar como a densidade de cargas e o campo elétrico são analisados em um mapa de cores, a figura 9b apresenta um exemplo de mapa de cores no qual o grafeno não possui dopagem intrínseca ( $n_{dopagem} = D_{dopagem} = 0$ ). A linha de neutralidade do grafeno ( $n = 0 \text{ cm}^{-2}$ ) é a reta diagonal (em vermelho escuro) no mapa de cores da figura 9b. Ao longo dessa linha, a resistência é máxima pois no grafeno monocamada a densidade de estados é pequena ou nula e no grafeno bicamada a energia de Fermi encontra-se dentro do *bandgap* (isso é, não há estados condutores). A inclinação dessa reta é definida pela razão entre as capacitâncias do *backgate* e do *topgate*. A dopagem no grafeno é tipo-p à esquerda e tipo-n à direita da linha de neutralidade, crescendo no sentido indicado pelas setas da figura 9b. O campo elétrico cresce no sentido da seta tracejada, sendo mínimo em  $V_{BG} = V_{TG} = 0 \text{ V}$  (meio do mapa) e máximo nos extremos do mapa de cores.

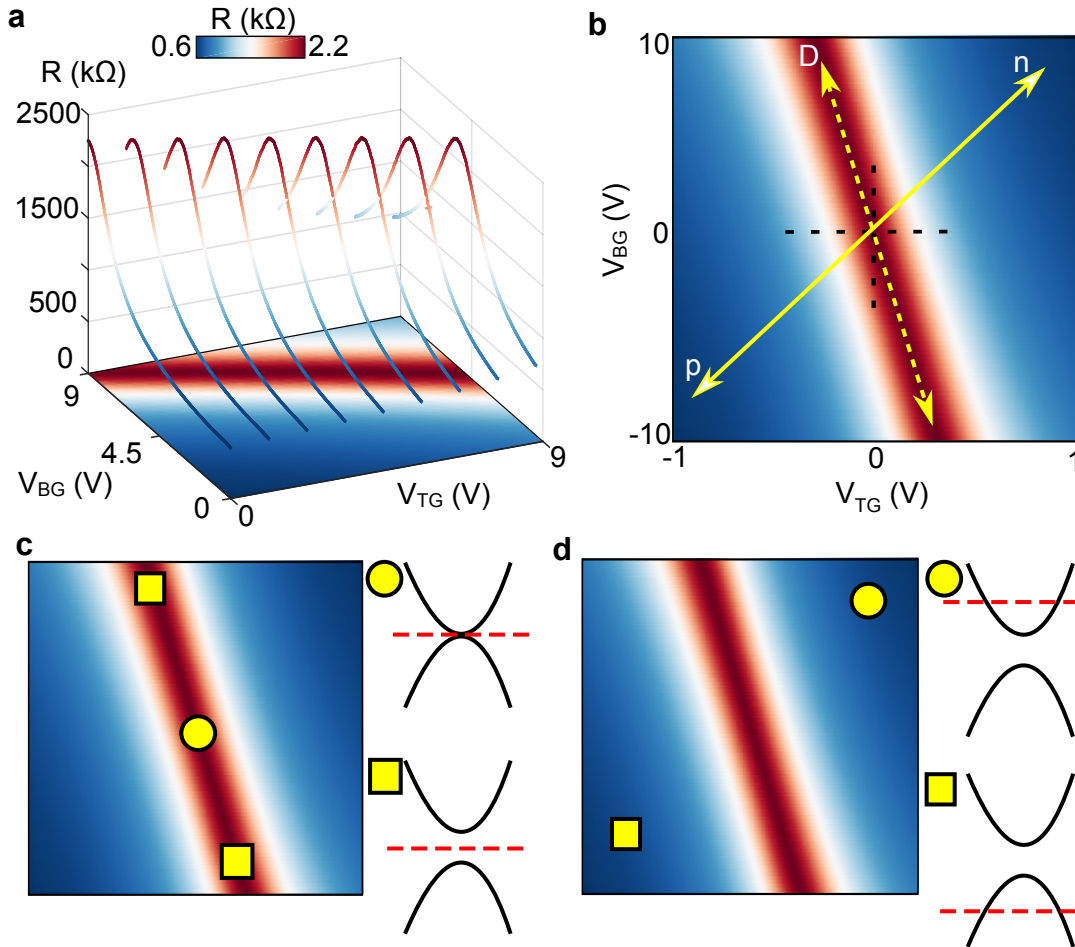


Figura 9 – **a.** Medidas típicas de transporte eletrônico na configuração de dois *gates*, de  $R$  vs  $V_{BG}$  vs  $V_{TG}$ , na representação 3D e na representação de mapa de cores. **b.** Ilustração da linha de neutralidade, direção de crescimento da dopagem tipo-p e tipo-n e direção de crescimento do campo elétrico no grafeno. **c.**, **d.** Relação entre os potenciais de *gate* com a forma das bandas e a posição da energia de Fermi no *bulk* do grafeno.

Na investigação do transporte pela borda curvada é necessário encontrar a condição em que o *bulk* não conduz corrente elétrica. Isto é, os potenciais de *gate* nos quais a energia de Fermi está localizada dentro do *gap*. Para encontrar essa condição no mapa de cores, as figuras 9c e 9d ilustram as relações entre a densidade de cargas e o campo elétrico com as bandas de energia e a energia de Fermi. Na figura 9c, a posição do círculo é a única condição em que  $n$  e  $D$  são nulos. Os quadrados representam a condição em que  $n = 0$   $\text{cm}^{-2}$  mas  $D \neq 0$ , isto é, existe um *bandgap* e a energia de Fermi encontra-se dentro dele. São nessas condições eletrostáticas do *bulk* que espera-se observar evidências dos *kink states* na borda curvada. Na figura 9d, o círculo e quadrado representam as condições em que  $n$  e  $D$  são não nulos e os respectivos tipos de dopagem (círculo: dopagem tipo-n e quadrado: dopagem tipo-p). Nessa condição, o *bulk* apresenta um *bandgap*, porém a energia de Fermi encontra-se no interior de uma das bandas e o *bulk* conduz corrente elétrica.

A tensão máxima que pode ser aplicada em um dielétrico é determinada pela tensão de ruptura, que varia de acordo com a espessura e o tipo de material. Normalmente para o SiO<sub>2</sub> essa tensão é de 0,3 V/nm e para o hBN de 1 V/nm. Contudo, sempre é necessário medir tensões seguras para trabalhar com os dispositivos, afim de evitar danos irreversíveis. Além disso, uma corrente de fuga pelo dielétrico pode atrapalhar a análise da resistência ou condutância no canal de condução do grafeno. Por isso, é realizada uma medida chamada teste de fuga, onde simultaneamente aplicam-se tensões elétricas entre os contatos de *gate* e os contatos elétricos e mede-se a corrente elétrica nesses terminais. Dentro dos limites do teste de fuga, o campo elétrico entre os *gates* gera apenas uma corrente elétrica desprezível através do dielétrico até o canal de condução de grafeno. Assim, garante-se que toda corrente elétrica transversal no canal de condução é devido apenas à injeção e coleta de cargas entre os contatos elétricos do dispositivo. Um exemplo de teste de fuga é o que foi estabelecido para o dispositivo 1, que foi o principal dispositivo do trabalho. Para determinar os limites da corrente de fuga, a tensão nos terminais de *gate* foi aumentada lentamente enquanto monitorava-se a corrente nos contatos elétricos, que deveriam ficar abaixo de  $i = 1$  nA. O limite de tensão máxima estabelecido pelo teste de fuga foi  $\pm 85$  V para o *backgate*, cujo dielétrico era o SiO<sub>2</sub>, e  $\pm 5$  V para o *topgate*, cujo dielétrico era um floco de hBN com aproximadamente 20 nm de espessura.

## 4 Resultados

### 4.1 Medidas na configuração de dois terminais: evidências de *kink states* na borda curvada

Após o teste de fuga, os dispositivos foram resfriados até  $T = 1,2$  K e foram conduzidas medidas para investigar as propriedades de transporte eletrônico na borda curvada e no *bulk*. O primeiro dispositivo medido foi o dispositivo 1, que está ilustrado na imagem de microscopia ótica da figura 10a e na imagem ampliada de AFM (colorida artificialmente) da figura 10b. A borda curvada pode ser visualizada na parte inferior da figura 10b e possui  $1 \mu\text{m}$  de comprimento. Destaca-se a ausência de resíduos na borda curvada, que é importante para evitar espalhamentos no canal de condução. Para estimar a largura do canal de condução formado na borda dobrada, foi extraído um perfil de alturas da medida de AFM da figura 10b, que está ilustrado na figura 10c. A largura da borda curvada foi medida em aproximadamente 100 nm, porém espera-se que essa largura seja menor, uma vez que essa estimativa é imprecisa devido à influência da largura da ponta de AFM na medida. Essa medida é importante pois revela que o canal de condução formado na borda dobrada é ultrafino e surge naturalmente quando o grafeno bicamada dobra-se sobre si próprio.

As primeiras medidas foram realizadas na configurações com dois terminais elétricos. Nessa configuração foram medidas as resistências de dois terminais no canal de condução da borda curvada e do *bulk*. A resistência de dois terminais se relaciona com a condutância, que pode ser determinada pela expressão  $G = \frac{1}{R}$ . Porém é mais conveniente trabalhar com os valores de resistência, uma vez que seguem diretamente das medidas elétricas e podem ser comparados com resultados experimentais de outros trabalhos de eletrônica com *domain walls*. A resistência em um canal balístico com 4 degenerescências (2 de spin e 2 de vale) é quantizada e tem valor equivalente à duas vezes a resistência quântica, isto é,  $R = \frac{h}{4e^2}$ . De fato, as medidas elétricas revelaram evidências da formação de um canal balístico na borda curvada, onde a condução ocorre por estados topológicos, enquanto o *bulk* apresentou características de um semicondutor.

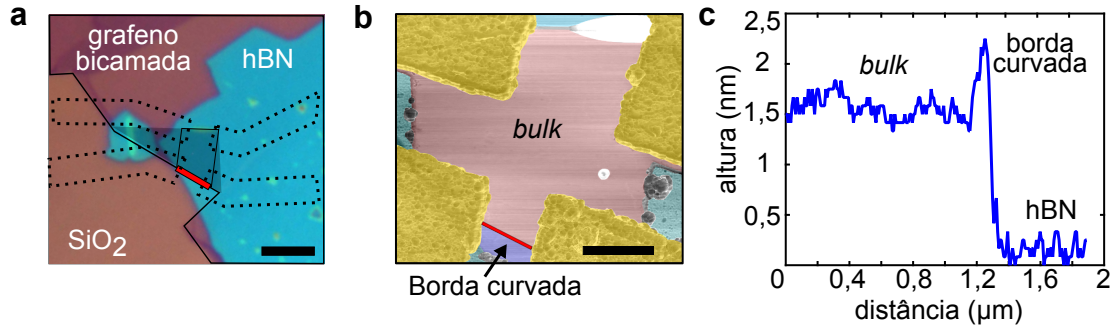


Figura 10 – **a** Imagem de microscopia ótica do dispositivo 1 antes das etapas de litografia. As linhas pontilhadas mostram a posição dos contatos elétricos e a linha vermelha a posição da borda curvada. Barra de escala:  $5 \mu\text{m}$ . **b** Imagem de AFM (colorida artificialmente) ilustrando o dispositivo após a deposição dos contatos elétricos e etapas de limpeza. A borda curvada nesse dispositivo têm  $1 \mu\text{m}$  de comprimento. Barra de escala:  $1 \mu\text{m}$ . **c** Perfil de alturas no borda curvada e no *bulk* do grafeno bicamada dobrado. Essa medida permite estimar a largura da borda curvada em aproximadamente  $100 \text{ nm}$ .

O resultado das medidas de resistência de dois terminais ( $R$ ) em função das tensões de *backgate* ( $V_{\text{BG}}$ ) e *topgate* ( $V_{\text{TG}}$ ), realizadas entre os terminais da borda curvada e entre os terminais do *bulk*, estão expostas na figura 11a e 11b, respectivamente. As medidas estão apresentadas no formato de mapa de cores, com as tensões de *gate* posicionadas nos eixos  $xy$  e a resistência apresentada na escala de cor. No lado inferior esquerdo de cada figura é apresentado um esquema ilustrativo de cada configuração de medidas. A análise da resistência em função das tensões de *gate* revela a formação de uma linha na diagonal das medidas (vermelha para o *bulk* e branca para a borda curvada). No *bulk*, essa linha diagonal é a linha dos pontos de neutralidade de cargas, ou seja,  $n = 0 \text{ cm}^{-2}$ . Nessa condição as tensões de *backgate* e *topgate* se equilibram, de modo que não existe dopagem no grafeno. Por outro lado, o campo elétrico não é zero ao longo de toda a linha, crescendo do meio do mapa (onde é zero) para as extremidades da linha. Nota-se que ao longo da linha de neutralidade de cargas a resistência do *bulk* aumenta continuamente do meio para as extremidades, isto é, acompanha o aumento do campo elétrico. Nas mesmas condições eletrostáticas, observa-se também a formação de uma linha diagonal na medida da borda curvada. Porém, o valor de resistência é bem menor, da ordem de  $R = \pm 6 \text{ k}\Omega$  e aparentemente não há dependência com o campo elétrico (a cor da linha não muda nas extremidades).

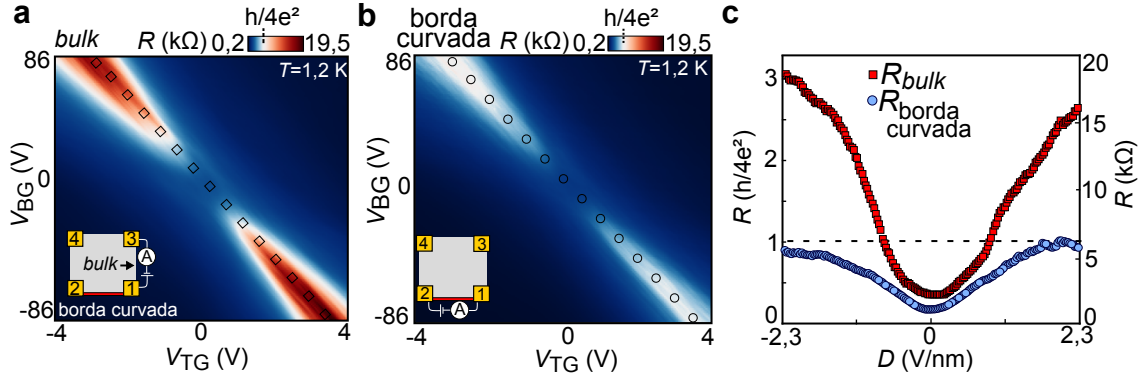


Figura 11 – **a,b**. Medidas da resistência em função da tensão de *backgate* e *topgate* na configuração de dois terminais em  $T = 1,2$  K, para o *bulk* e para a borda curvada, respectivamente. Um esquema do dispositivo e da configuração de medida é representado na parte inferior esquerda de cada figura. **c**. Resistência em função do campo de deslocamento extraídas ao longo da linha de neutralidade das medidas das figuras 11a e 11b. Observa-se que a resistência do *bulk* (quadrados) cresce com o aumento do campo elétrico, indicando que o *bulk* possui um *bandgap* modulável pelo campo elétrico. A resistência da borda curvada satura em  $R \sim \frac{h}{4e^2}$  em campos elétricos elevados. A saturação da resistência indica a quantização da resistência e o transporte eletrônico por um canal balístico no qual existe estados topológicos ou *kink states*.

Para analisar melhor a dependência das resistências ao longo da linha de neutralidade com a variação do campo elétrico, construiu-se um novo gráfico de resistência em função do campo de deslocamento ( $D$ ), que está representado na figura 11c. Os quadrados representam as resistências extraídas do gráfico do *bulk* enquanto os círculos são as resistências extraídas do gráfico da borda curvada. A resistência do *bulk* cresce continuamente com o aumento do campo de deslocamento, chegando aos valores máximos de  $R \sim 18$  k $\Omega$  para  $D = -2,3$  V/nm e  $R \sim 15$  k $\Omega$  para  $D = 2,3$  V/nm. Esse é comportamento esperado para um grafeno bicamada com *bandgap* modulável. Isto é, quanto maior o campo elétrico, maior será o *bandgap* e maior será a resistência da medida. Há uma característica da medida do *bulk* que não é observada usualmente em um grafeno bicamada simples. O valor da resistência em campos elétricos elevados é da ordem de k $\Omega$  enquanto num grafeno bicamada simples o valor esperado seria da ordem de M $\Omega$ . Essa característica pode indicar um acoplamento e interação entre os dois grafenos bicamadas empilhados. Além do acoplamento, uma blindagem eletrostática entre os grafenos poderia explicar o valor de resistência no ponto de neutralidade ser abaixo do esperado. Por outro lado, a dependência da resistência com o campo elétrico indicaria que o acoplamento entre os grafenos bicamadas é pequeno, o que permite que o *bulk* torne-se isolante e seja possível observar efeitos que ocorrem no canal formado na borda curvada.

Na borda curvada, observa-se a saturação da resistência próxima de  $R \sim 6,5$  k $\Omega$

para campos elétricos elevados. Convertendo a resistência para unidades de  $\frac{e^2}{h}$ , obtêm-se  $R \sim \frac{h}{4e^2}$  ou em termos da condutância,  $G \sim \frac{4e^2}{h}$ . Nota-se que esse é o valor de resistência esperado de um canal balístico formado em um *domain wall*. A saturação da resistência revela duas informações importantes. A primeira é de que não há dependência da condução elétrica com o campo elétrico aplicado transversalmente através do canal de condução formado na borda curvada. A segunda é de que a condução elétrica na borda curvada é balística quando o *bulk* torna-se suficientemente isolante e seus estados deixam de conduzir corrente. Segundo a previsão da teoria, os estados de um *domain wall* na borda curvada tem origem topológica e a condução por eles é independente do campo elétrico aplicado. No regime de condução balístico, isto é, na ausência de espalhamentos dos estados de vale e spin, espera-se que a condução por esses estados topológicos leve à saturação da resistência de dois terminais (ou condutância) em  $R = \frac{h}{4e^2}$  ( $G = \frac{4e^2}{h}$ ). Será discutido adiante que esse canal balístico possui um longo livre caminho médio, indicando que a condução balística é protegida por longas distâncias. A saturação da resistência de dois terminais (ou condutância) próxima de  $R = \frac{h}{4e^2}$  e a robustez da condutividade ao longo do canal balístico é uma forte evidência da formação de um *domain wall* na borda curvada. Por fim, é importante destacar que tais resultados foram reproduzidos em um segundo dispositivo.

## 4.2 Medições na configuração de quatro terminais: propriedades do canal balístico formado na borda curvada

Após as medidas na configuração com dois terminais elétricos, foram conduzidas medidas na configuração de quatro terminais a fim de se investigar mais detalhes sobre os regimes de transporte eletrônico na borda curvada (condução balística) e no *bulk* (isolante com *bandgap* ajustável). Nessa configuração de medidas aplicou-se uma corrente de  $i = 100$  nA entre dois contatos, dos quais um foi mantido aterrado, e mediu-se pelo Lock-in a diferença de potencial entre os contatos elétricos opostos. A resistência longitudinal foi calculada pela lei de Ohm,  $R = \frac{V_{xx}}{i}$ . É importante destacar que a resistência longitudinal esperada para um canal balístico é zero. Dois pontos em um canal balístico possuem o mesmo potencial eletroquímico, ou seja, o mesmo potencial elétrico. Assim, a diferença de potencial entre esses dois pontos é zero e a resistência longitudinal se anula ao longo do canal balístico.

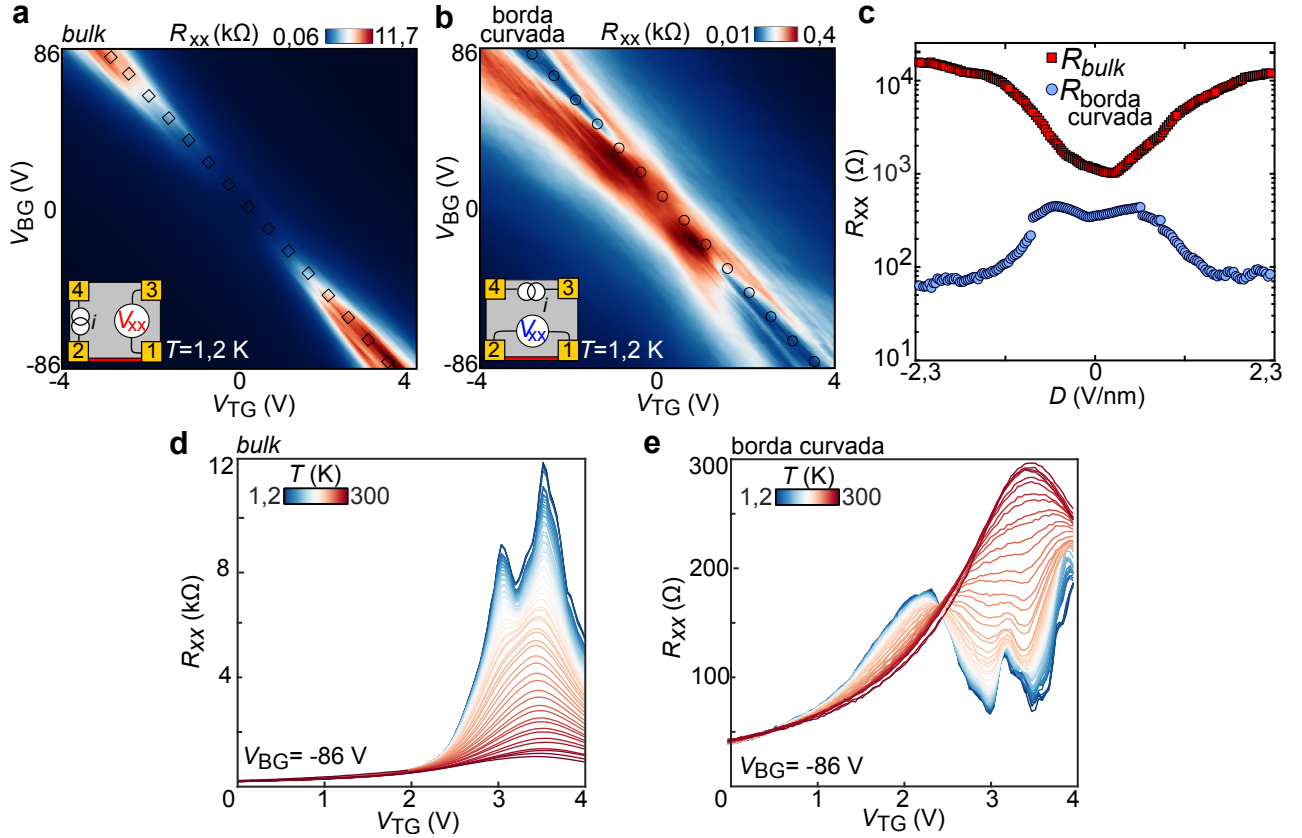


Figura 12 – **a, b.** Medidas da resistência longitudinal em função da tensão de *backgate* e *topgate* na configuração de quatro terminais em  $T = 1,2$  K, para o *bulk* e para a borda curvada, respectivamente. Um esquema da configuração de medida é ilustrado na parte inferior esquerda de cada figura. **c.** Resistência longitudinal em função do campo de deslocamento ao longo da linha de neutralidade das medidas das figuras 12a e 12b. A resistência do *bulk* (quadrados) cresce com o aumento do campo elétrico, indicando que o *bulk* possui um *bandgap* modulável pelo campo elétrico. A resistência da borda curvada (círculos) diminui com o aumento do campo elétrico até  $R \sim 50 \Omega$ . A resistência longitudinal próxima de zero indica que a condução é balística na borda curvada. **d, e.** Medidas da resistência longitudinal em função da tensão de *topgate*, para um *backgate* fixo, e em função da temperatura, no *bulk* e na borda curvada, respectivamente. A diminuição da resistência do *bulk* com o aumento da temperatura, para valores de  $V_{TG}$  próximos de 3,5 V, indica um aumento na condução pelos estados do *bulk*, estimulados por transições térmicas. Na borda curvada e sob as mesmas condições eletrostáticas de  $V_{TG}$  do *bulk*, observa-se o aumento da resistência com o aumento da temperatura, indicando que houve um aumento de espalhamento no canal balístico.

Os primeiros resultados de medidas na configuração de quatro terminais foram obtidas em  $T = 1,2$  K. Essas medidas foram conduzidas em condições eletrostáticas semelhantes àsquelas realizadas na configuração de dois terminais. As figuras 12a e 12b representam as medidas da resistência longitudinal ( $R_{xx}$ ) em função de  $V_{BG}$  e  $V_{TG}$  no

*bulk* e na borda curvada, respectivamente. O esquema de cada configuração de medidas é apresentado no lado inferior esquerdo de cada figura. A variação da resistência com o campo elétrico ao longo da linha de neutralidade é diferente para o *bulk* e para a borda curvada. Isso indica que as resistências longitudinais possuem diferentes dependências com o campo elétrico. Para se analisar em mais detalhes a variação da resistência com o aumento do campo elétrico é conveniente extrair as resistências ao longo da linha de neutralidade de cargas e construir um terceiro gráfico, de  $R_{xx}$  vs  $D$ , que é representado na figura 12c. A resistência do *bulk* (quadrados vermelhos) cresce continuamente com o campo elétrico e atinge valores de  $R \sim 10 \text{ k}\Omega$  para campos elétricos elevados. Por outro lado, a resistência da borda curvada diminui consideravelmente com o aumento do campo elétrico, chegando à  $R = 50 \Omega$ . Esse valor pequeno de resistência, apesar de não ser nulo, é próximo do que se espera em um canal balístico. A pequena resistência longitudinal residual medida no canal balístico indica a existência de espalhamento, pois a resistência do *bulk* não é muito elevada (ordem de  $\text{k}\Omega$ ). Por outro lado, essas medidas são evidências que reforçam a ideia de que há diferentes regimes de transporte no *bulk* e na borda curvada. O *bulk* novamente apresenta um comportamento semicondutor com *bandgap* modulável, uma vez que a resistência longitudinal cresce acompanhando o aumento do campo elétrico. Na borda curvada, a queda da resistência longitudinal para poucas dezenas de ohms em campos elétricos elevados revela um canal condutor com características do regime de condução balístico.

### 4.3 Medidas em função da temperatura: diferentes regimes de transporte eletrônico no *bulk* e na borda curvada

Uma medida importante para investigar detalhes do regime de transporte eletrônico ocorre com a variação da temperatura do material. No dispositivo 1 essa medida foi conduzida na configuração de quatro terminais e escolheu-se a condição eletrostática na qual o campo elétrico era máximo no ponto de neutralidade do *bulk*. Nessa condição, a tensão no *backgate* foi mantida fixa em  $V_{BG} = -86 \text{ V}$  e a tensão no *topgate* foi variada entre  $0 \text{ V}$  e  $4 \text{ V}$ . As figuras 12d e 12e ilustram as medidas de  $R_{xx}$  vs  $V_{TG}$  para temperaturas variando entre  $T = 1,2 \text{ K}$  e  $T = 300 \text{ K}$ , para o *bulk* e borda curvada, respectivamente. A resistência do *bulk* diminui de  $R \sim 12 \text{ K}\Omega$  em  $T = 1,2 \text{ K}$  para  $R \sim 1 \text{ K}\Omega$  em  $T = 300 \text{ K}$ . Isso indica que o *bulk* tornou-se mais condutor com o aumento da temperatura. Esse é um comportamento típico de semicondutores. Por outro lado, a resistência na borda curvada aumentou de  $R \sim 80 \text{ Ohm}$  em  $T = 1,2 \text{ K}$  para  $R \sim 300 \text{ Ohm}$  em  $T = 300 \text{ K}$ . O aumento da resistência informa que há mais espalhamentos ao longo do canal quando a temperatura se eleva. Esses espalhamentos estão ocorrendo dos estados topológicos da borda curvada para os estados ordinários do *bulk*, que se tornou mais condutor com a elevação da temperatura. Essas medidas revelam novas evidências da existência de diferentes regimes de transporte

eletrônico no *bulk* e na borda curvada.

## 4.4 Características físicas do *domain wall* formado na borda curvada

As medidas de transporte eletrônico realizadas na borda curvada mostraram fortes evidências da formação de um *domain wall* e de um regime de condução balístico. Algumas questões interessantes podem ser levantadas sobre as propriedades desse canal topológico e balístico: o *domain wall* existe em outras amostras? Qual é o livre caminho médio do canal balístico? Qual a dependência da resistência de dois terminais com a temperatura? O que acontece com a resistência de dois terminais quando é aplicado um campo magnético elevado?

Para avaliar a formação de um *domain wall* em outras amostras de grafeno bicamada dobrado foi construído um segundo dispositivo, nomeado de dispositivo 2. As etapas de fabricação do dispositivo 2 foram semelhantes às do primeiro. Contudo, os testes de medidas elétricas revelaram que apenas os contatos elétricos ao longo da borda curvada estavam funcionando. Desse modo, foi possível realizar medidas somente na borda curvada e na configuração de dois terminais. A figura 13a mostra uma imagem ótica e de AFM (colorida artificialmente) do dispositivo 2. Assim como o dispositivo 1, destaca-se o elevado grau de limpeza da superfície do grafeno após as etapas de limpeza com a ponta de AFM. A figura 13b é a medida da resistência em função das tensões  $V_{BG}$  e  $V_{TG}$ , realizadas em  $T = 1,2$  K. Observa-se que a variação da resistência com o aumento do campo elétrico ao longo da linha diagonal é parecida com a medida conduzida no dispositivo 1. Para analisar melhor essa variação da resistências criou-se um gráfico de  $R$  vs  $D$ , ilustrado na figura 13c. Observa-se que a resistência torna-se quantizada próxima de  $R = \frac{h}{4e^2}$  em campos elétricos elevados. Esse comportamento da resistência de dois terminais revela que a condução ocorre por um canal balístico na borda curvada do dispositivo 2. O resultado dessas medidas comprova que o comportamento observado no dispositivo 1 é reprodutível. Isto é, mostra a formação de *domain walls* em diferentes amostras de grafeno bicamada dobrado.

A segunda medida realizada no dispositivo 2 teve por objetivo investigar a influência de campos magnéticos na condução eletrônica ao longo do *domain wall*. Para conduzir essa medida, escolheu-se uma configuração eletrostática na qual a resistência estava quantizada (ver seta na figura 13c). Em seguida, variou-se o campo magnético até  $B = 6,9$  T e monitorou-se o comportamento da resistência, conforme ilustrado na figura 13d. Observa-se que o aumento do campo magnético melhora a quantização da resistência, isto é, ela se aproxima de  $R = \frac{h}{4e^2}$  (linha tracejada). Esse comportamento sugere que o aumento do campo magnético melhorou o isolamento do *bulk* e reduziu os espalhamentos

no canal formado na borda curvada, contribuindo para a preservação da condução balística. Apesar desse resultado ser interessante, é importante destacar que a valetrônica busca criar dispositivos que operem na ausência de campos magnéticos elevados, uma vez que eles são inviáveis de serem criados fora de laboratório.

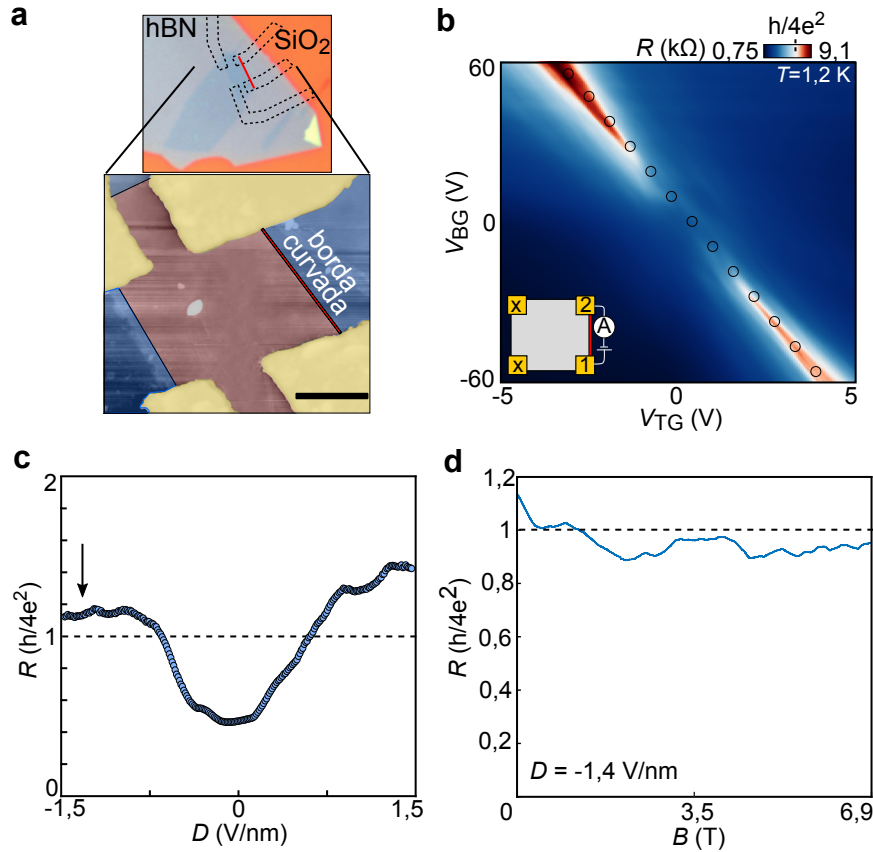


Figura 13 – **a.** Imagem de microscopia ótica e uma imagem de AFM, colorida artificialmente, do dispositivo valetrônico 2. Assim como no dispositivo 1, a superfície do grafeno no dispositivo 2 apresenta um elevado grau de limpeza. Barra de escala:  $1 \mu\text{m}$ . **b.** Medida da resistência em função da tensão de *backgate* e *topgate* na configuração de dois terminais pela borda curvada, em temperatura  $T = 1,2 \text{ K}$ . **c.** Resistência em função do campo de deslocamento ao longo da linha de neutralidade obtidos da medida da figura 13b. Observa-se a quantização da resistência próxima de  $R = \frac{h}{4e^2}$ , reproduzindo o resultado observado no dispositivo 1. **d.** Medida da resistência quantizada (ver seta da figura 13c) em função do campo magnético. O campo magnético aumenta a resistência do *bulk*, protegendo a condução pelos estados topológicos, o que faz com que a resistência se aproxime mais do valor ideal de quantização em  $R = \frac{h}{4e^2}$ .

A terceira medida revela o comportamento da resistência quantizada na borda curvada dos dispositivos 1 e 2 em função do aumento da temperatura. Na medida do dispositivo 1 foi possível comparar a resistência do *bulk* com a resistência da borda curvada. Os resultados dessas medidas são ilustrados na figura 14. A 14a é a medida realizada no dispositivo 1, entre  $T = 1,2 \text{ K}$  e  $T = 100 \text{ K}$ . A figura 14b é a medida realizada no

dispositivo 2, entre  $T = 1,2$  K e  $T = 300$  K. Nos dois dispositivos observa-se que todas as resistências diminuem à medida que a temperatura aumenta. Nota-se que a queda da resistência do *bulk* é mais acentuada do que a resistência medida na borda curvada. Em baixas temperaturas a energia de excitação térmica é baixa e quando a energia de Fermi encontra-se dentro do *bandgap*, os portadores de carga não são excitados da banda de valência para banda de condução. Assim, espera-se medir resistências elevadas no ponto de neutralidade do *bulk*, uma vez que nessa condição a energia de Fermi encontra-se no *bandgap*. O aumento da temperatura aumenta a energia térmica e os portadores de carga são termicamente excitados da banda de valência para banda de condução, diminuindo a resistência máxima medida no *bulk*.

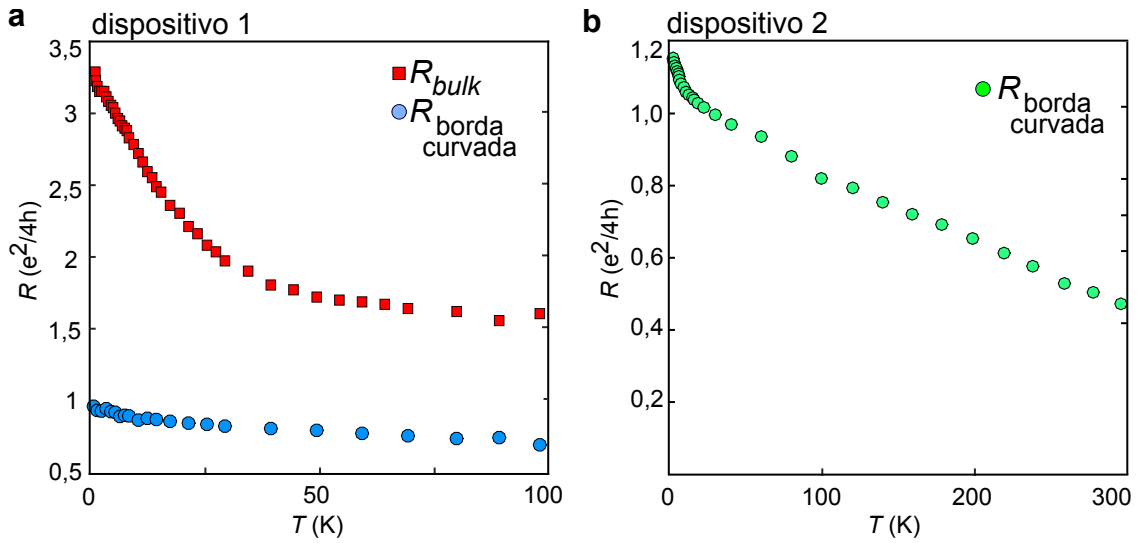


Figura 14 – **a.** Resistência de dois terminais em função da temperatura, no bulk e na borda curvada na condição de quantização do dispositivo 1. Enquanto a resistência do bulk apresenta uma queda acentuada com o aumento da temperatura, a resistência da borda curvada diminui lentamente. Essa queda lenta da resistência mostra a robustez da condução pelos estados topológicos no *domain wall* formado na borda curvada. **b.** Resistência de dois terminais em função da temperatura na borda curvada do dispositivo 2, na condição de quantização. Observa-se que a resistência novamente diminui lentamente com o aumento da temperatura, reproduzindo os resultados do dispositivo 1.

Na borda curvada observa-se uma lenta diminuição da resistência com o aumento da temperatura. No dispositivo 1 a resistência diminui de  $R = R_0$ , onde  $R_0 = \frac{h}{4e^2}$ , em  $T = 1,2$  K, para  $R \sim 0,6 R_0$ , em  $T = 100$  K. No dispositivo 2, a resistência diminui de  $R = 1,1 R_0$  em  $T = 1,2$  K para  $R \sim 0,5 R_0$ , em  $T = 300$  K. A lenta diminuição da resistência ao longo do canal balístico de temperaturas criogênicas até temperaturas elevadas, mostra que a condução na borda curvada é robusta à espalhamentos. Esta robustez é uma evidência de que a condução ocorre por estados topológicos. É importante destacar que o aumento da temperatura cria uma condução paralela pelo *bulk*, que tem

seu comportamento isolante diminuído em temperaturas elevadas. Contudo, mesmo com a diminuição da resistência, os resultados indicam que é possível operar um dispositivo valetrônico em temperaturas próximas de ambiente. Para isso, é fundamental procurar métodos que melhorem o isolamento do *bulk* em temperaturas elevadas.

Por fim, calculou-se o livre caminho médio, que é uma importante característica de um canal balístico. O livre caminho médio é a distância percorrida pelo portador de carga antes de sofrer espalhamento e ter um de seus números quânticos alterados. Para um condutor ordinário esse número quântico é o momento, para a valetrônica esse número é o vale e para spintrônica esse número é o spin. O livre caminho médio é calculado pela fórmula de Landauer-Buttiker [115], expressa na equação 4.1.

$$R = R_0 \left( 1 + \frac{L}{L_{\text{LCM}}} \right), \quad (4.1)$$

onde  $R$  é a resistência medida no regime de transporte balístico,  $R_0 = \frac{h}{4e^2}$  é resistência quântica com 4 degenerescências,  $L$  é o comprimento do canal balístico e  $L_{\text{LCM}}$  é o livre caminho médio. O comprimento dos canais foi medido por AFM. Para o dispositivo 1,  $L = 1 \mu\text{m}$  e para o dispositivo 2,  $L = 1,75 \mu\text{m}$ . Utilizando a fórmula de Landauer-Buttiker e o resultado das medidas de resistência quantizada, calculou-se o livre caminho médio nos dois dispositivos. Para o dispositivo 1, o livre caminho médio é de  $L_{\text{LCM}} = 20 \mu\text{m}$  e para o dispositivo 2,  $L_{\text{LCM}} = 17 \mu\text{m}$ . Esses comprimentos são  $\sim 100$  vezes maiores do que aqueles observados em *domain walls* formados em grafeno sobre  $\text{SiO}_2$  e da ordem do comprimento de canais balísticos de grafeno sobre hBN formados na interface com múltiplos *gates*. O longo livre caminho médio revela que o procedimento de limpeza com a ponta de AFM é eficiente, que a borda curvada é de alta qualidade (sem defeitos de rede e vacâncias) e que a condução no canal balístico é robusta, preservando o número quântico de vale por longas distâncias.

## 5 Conclusão e perspectivas

### 5.1 Conclusões

Nesse trabalho propomos a investigação das propriedades de transporte eletrônico em dispositivos de grafeno bicamada dobrado. Para isso, conduzimos uma série de medidas experimentais e propomos uma teoria para explicar os resultados obtidos. Fabricamos dois dispositivos baseados em amostras de grafeno bicamada dobrado utilizando técnicas de litografia eletrônica. A superfície das amostras eram muito limpas, de modo a reduzir espalhamentos eletrônicos. Para isso, combinamos variadas técnicas de limpeza, dentre elas técnicas avançadas utilizando pontas de AFM. Os resultados das medidas elétricas nos dispositivos mostraram distintos regimes de transporte eletrônico na borda curvada e no *bulk*. Para investigar as propriedades de condução no *bulk* e na borda curvada utilizamos diferentes configurações de transporte eletrônico com dois e quatro terminais e realizamos medidas em função da temperatura e do campo magnético.

As diferentes técnicas revelaram evidências da formação de um *domain wall* na borda curvada. Nesse canal 1D, medimos o regime de transporte balístico nas medidas de dois terminais, onde a resistência manteve-se quantizada próxima da resistência quântica com 4 degenerescências,  $R = \frac{h}{4e^2}$ . Nas medidas de quatro terminais, observamos uma queda acentuada da resistência longitudinal para próximo de zero. Nas medidas em função da temperatura observamos o crescimento da resistência longitudinal com o aumento da temperatura e a lenta diminuição da resistência de dois terminais com o aumento da temperatura. Essa última medida, indica que o regime balístico é robusto a espalhamentos e pode ser observado parcialmente mesmo em elevadas temperaturas. Observamos que campos magnéticos elevados contribuem para melhorar a condução quantizada na borda curvada. Por fim, utilizamos os dados experimentais para calcular o livre caminho médio do canal balístico e concluímos que ele é igual ou superior aos *domain walls* formados em interfaces AB/BA e em interfaces de campos elétricos com polarização invertida.

A robusta condução balística observada na borda curvada pode ser atribuída à diversos fatores. O grafeno possui poucos defeitos na rede cristalina, que reduzem espalhamentos intervalle, e o substrato hBN possui poucas impurezas e defeitos, que criam estados localizados no *bandgap* do grafeno. O principal fator para essa condução robusta é a formação de um *domain wall*, que é um canal 1D no qual a condução ocorre por estados topológicos. Formulamos uma explicação para a formação de um *domain wall* na borda curvada, que seria equivalente à combinação dos dois tipos de *domain walls* discutidos em outros trabalhos.

No *bulk* do grafeno bicamada dobrado medimos um *bandgap* modulável por campo elétrico, que é um comportamento semicondutor parecido com o de um grafeno bicamada. A formação do *bandgap* no *bulk* é importante. Ela permite explicar a formação do *domain wall* na borda curvada. A resistência elevada do *bulk* nessa condição também contribui para preservar a condução eletrônica no canal de condução balístico na borda curvada. Por outro lado, também observamos que a resistência medida no *bulk* é consideravelmente menor do que a de um grafeno bicamada com *bandgap*. Acreditamos que são necessárias mais investigações para determinar a causa dessa resistência menor do que a esperada. Mas podemos formular alguma hipóteses para explicar esse comportamento. Ao se dobrar as bicamadas tornaram-se um grafeno tetracamada no *bulk*. Assim como o grafeno bicamada, é possível controlar um *bandgap* no grafeno tetracamada [116, 117]. Contudo, o *bandgap* do grafeno tetracamada é menor do que o *bandgap* do grafeno bicamada [118, 119], o que poderia explicar as baixas resistências observadas. Outra hipótese seria a de que os grafenos bicamadas empilhados não são totalmente independentes. Pode existir uma blindagem eletrostática entre as bicamadas ou é possível que existam estados condutores devido ao ângulo de rotação entre as camadas. Propomos que uma solução para isolar os grafenos bicamadas seria colocar um floco de hBN de poucos nanômetros entre as bicamadas dobradas.

As caracterização de AFM e de transporte eletrônico em grafeno bicamada dobrado foram importantes para estudar essa nova arquitetura de dispositivos valetrônicos. A área de valetrônica com *domain walls* ainda é desafiadora e há propostas de observação de novos fenômenos de transporte quântico. No campo de aplicações, há propostas da utilização de *domain walls* para a criação de filtros e válvulas de vale [40, 120, 121], que ainda não foram realizados experimentalmente. Um conjunto de novos fenômenos têm sido previstos em *domain walls*. Na interseção de *domain walls* com diferentes índices topológicos (um ponto quântico) prevê-se novas fases e transições de fase associadas à condutância de carga e vale [122], de modo similar a estruturas de pontos quânticos estudados na interface isolantes Quânticos Hall de Spin (*Quantum Spin Hall insulators*) [123–125]. Novas transições de fase e corrente polarizadas de vale também são previstas no efeito Hall Quântico Anômalo (*quantum anomalous Hall*) e no efeito Hall Quântico de Vale (*quantum valley Hall effect*) na presença de *trigonal warping* nas bandas de bicamada de grafeno [126]. *Domain walls* também são uma plataforma atrativa para estudar interações de líquidos de Tomonaga-Luttinger [127] e divisores de pares de Cooper nas proximidades de supercondutores [128]. Há estudos prevendo que interfaces entre grafeno bicamada e grafeno de múltiplas camadas também formam *domain walls* [39, 129], abrindo novas possibilidades de controlar a formação dessas interfaces topológicas. Por fim, há propostas de utilizar bicamada dobrada utilizando múltiplos *gates* para formar um *domain wall* [97], revelando que essa estrutura tem ganhado interesse em estudos de valetrônica.

## 5.2 Perspectivas

O estudo das propriedades de transporte eletrônico na borda curvada de um grafeno bicamada dobrado revelaram diversas evidências da existência de um canal balístico onde a condução ocorre por estados topológicos localizados nos vales do grafeno. Por outro lado, o trabalho apresenta algumas limitações. A primeira dessas limitações se relaciona com a fabricação do grafeno bicamada dobrado. As amostras utilizadas eram de grafeno bicamada que dobraram-se sozinhas durante o processo de exfoliação, isto é, sem controle. Além disso, observou-se que a resistência do grafeno bicamada sob efeito de campo elétrico perpendicular a suas camadas era menor do que o esperado. Esse comportamento, pode estar relacionado com a interação entre os dois grafenos bicamadas empilhados no *bulk*. Desse modo, é interessante procurar um método que isole os dois grafeno bicamadas no *bulk*. A outra limitação se relaciona com a geometria de dois *gates*. Essa geometria é mais simples de fabricar e permitir obter evidências dos estados topológicos na borda curvada. Contudo, ela não permite a criação de válvulas e filtros de vale, uma vez que o condução pelo canal é unidirecional e por apenas um vale. Desse modo, é interessante fabricar dispositivos com múltiplos *gates* para a criação de dispositivos valetrônicos com grafeno bicamada dobrado. Os dispositivos valetrônicos baseados em grafeno bicamada dobrado possuem a vantagem da interface entre os dois *domain walls* ser apenas uma pequena faixa ao invés de um canal longo, como proposto em trabalhos anteriores. Com isso, espera-se que esses dispositivos operem com um livre caminho médio mais longo e com maior eficiência no chaveamento de vale.

Iniciamos alguns trabalhos para melhorar a fabricação dos dispositivos valetrônicos baseados em grafeno bicamada dobrado. O primeiro passo foi controlar a formação de dobras utilizando pontas de AFM. Essa técnica consiste em pressionar uma ponta de AFM sobre o substrato e em seguida andar com a ponta até o grafeno. A ponta encosta no grafeno, levanta parte dele e em seguida o dobra. Para ilustrar a técnica, a imagem ótica à esquerda da figura 15a é um grafeno bicamada esfoliado sobre SiO<sub>2</sub>. O painel da direita ilustra a dobra formada no grafeno bicamada após a ponta do AFM passar do substrato para o grafeno. Essa técnica possui a vantagem de criar dobras grandes, maiores que 10 μm, e limpas. É interessante também isolar os dois grafenos bicamadas da dobra. Para isso, pode-se utilizar um dielétrico, como o hBN, entre as camadas. Para fabricar esse tipo de amostras, o grafeno bicamada é esfoliado sobre o SiO<sub>2</sub>. Em seguida, deposita-se um hBN com espessura pequena (por exemplo, 5 nm) sobre o grafeno bicamada. Após isso, utiliza-se a técnica de AFM para dobrar essa heteroestrutura. A figura 15b é um exemplo de um grafeno bicamada dobrado com o hBN entre as camadas. Essa é uma forma interessante para e melhorar o isolamento do *domain wall* na borda curvada.

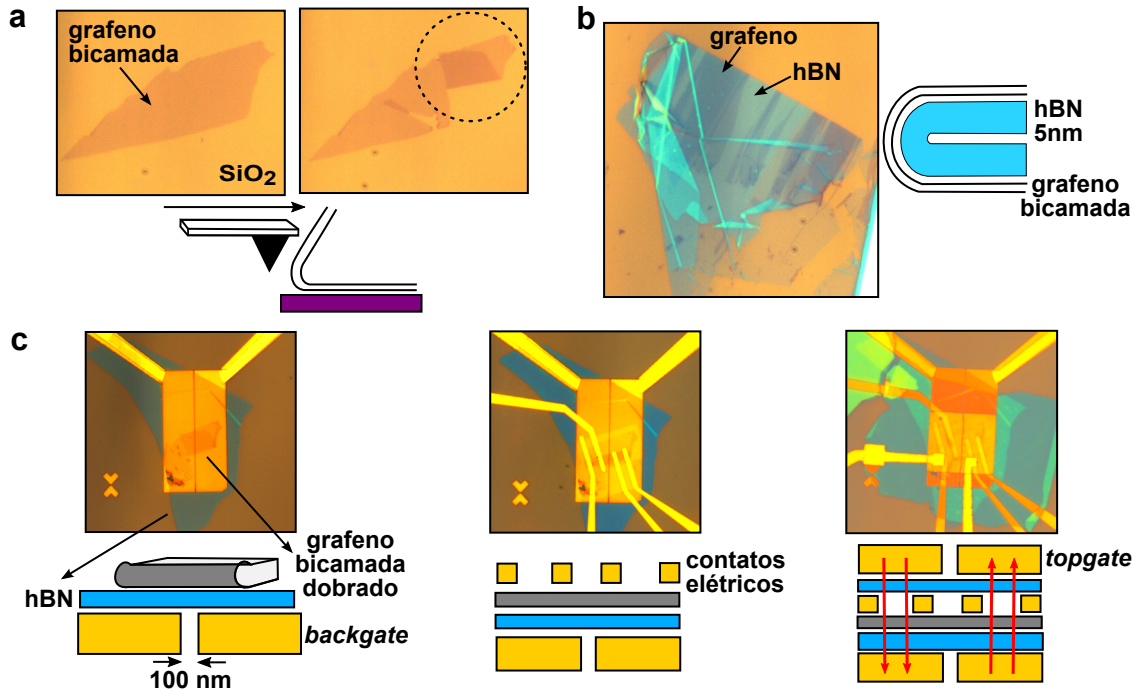


Figura 15 – **a.** Imagens óticas de um grafeno bicamada antes (esquerda) e depois (direita) de ser dobrado por uma ponta de AFM. **b.** Grafeno bicamada dobrado com um hBN entre as suas camadas. **c.** Etapas de fabricação de um dispositivo valetrônico com múltiplos *gates* baseado em grafeno bicamada dobrada.

Utilizando o grafeno bicamada dobrado ilustrado na figura 15a fabricamos um dispositivo valetrônico com 4 *gates*, dois no *backgate* e dois no *topgate*. Pra fabricar esse dispositivo, utilizamos litografia eletrônica para criar dois terminais de *backgate* com separação de 100 nm. Depois depositamos o hBN cobrindo esses terminais e depositamos o grafeno bicamada dobrado, de modo que metade da parte dobrada do grafeno estava sobre o *backgate* da direita e a outra metade sobre o *backgate* da esquerda, conforme ilustrado no painel à esquerda da figura 15c. Em seguida fabricamos dois contatos elétricos no lado esquerdo da dobra e dois contatos elétricos no lado direito da dobra, conforme ilustrado no painel do meio da figura 15c. Por fim, cobrimos o dispositivo com outro hBN e criamos mais dois terminais de *topgate*. Essa é a etapa mais difícil da fabricação pois os dois contatos de *topgate* devem estar alinhados nanometricamente sobre os terminais de *backgate*. O dispositivo finalizado é ilustrado no painel da direita da figura 15c. Nos contatos elétricos entre cada *backgate* e *topgate* alinhados esperamos observar o mesmo efeito deste trabalho. Entre os contatos elétricos do meio, isto é, um sobre cada *gate*, esperamos observar o chaveamento ou filtro da condução de vale na condição em que os campos elétricos criados pelo *backgate* e *topgate* forem invertidos em cada lado do dispositivo.

# Referências

- [1] Wolf, S. A., D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova e D. M. Treger: *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. Science, 294(5546):1488–1495, 2001. <https://science.sciencemag.org/content/294/5546/1488>. Citado na página 13.
- [2] Jiang, Shengwei, Lizhong Li, Zefang Wang, Jie Shan e Kin Fai Mak: *Spin tunnel field-effect transistors based on two-dimensional van der Waals heterostructures*. Nature Electronics, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41928-019-0232-3>. Citado na página 13.
- [3] Loss, Daniel e David P. DiVincenzo: *Quantum computation with quantum dots*. Phys. Rev. A, 57:120–126, 1998. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.57.120>. Citado na página 13.
- [4] Cerletti, V., W A Coish, O. Gywat e D. Loss: *Recipes for spin-based quantum computing*. Nanotechnology, 16(4):R27 – R49, 2005. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/4/R01>. Citado na página 13.
- [5] Noiri, A, T Nakajima, J Yoneda, M R Delbecq, P Stano, T Otsuka, K Takeda, S Amaha, G Allison, K Kawasaki, Y Kojima, A Ludwig, A D Wieck, D Loss e S Tarucha: *A fast quantum interface between different spin qubit encodings*. Nature Communications, 9(1):5066, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07522-1>. Citado na página 13.
- [6] Rycerz, A., J. Tworzydło e C. W. J. Beenakker: *Valley filter and valley valve in graphene*. Nature Physics, 3(3):172–175, 2007. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys547>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 19 e 26.
- [7] Shkolnikov, Y. P., E. P. De Poortere, E. Tutuc e M. Shayegan: *Valley Splitting of AlAs Two-Dimensional Electrons in a Perpendicular Magnetic Field*. Phys. Rev. Lett., 89:226805, 2002. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.226805>. Citado na página 13.
- [8] Gunawan, O., Y. P. Shkolnikov, K. Vakili, T. Gokmen, E. P. De Poortere e M. Shayegan: *Valley Susceptibility of an Interacting Two-Dimensional Electron System*. Phys. Rev. Lett., 97:186404, Nov 2006. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.186404>. Citado na página 13.
- [9] Sham, L. J., S. J. Allen, A. Kamgar e D. C. Tsui: *Valley-Valley Splitting in Inversion Layers on a High-Index Surface of Silicon*. Phys. Rev. Lett., 40:472–475, Feb 1978.

- <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.40.472>. Citado na página 13.
- [10] J. Ohkawa, Fusayoshi e Yasutada Uemura: *Theory of Valley Splitting in an N-Channel (100) Inversion Layer of Si I. Formulation by Extended Zone Effective Mass Theory*. Journal of the Physical Society of Japan, 43(3):907–916, 1977. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.43.907>. Citado na página 13.
- [11] Isberg, Jan, Markus Gabrysch, Johan Hammersberg, Saman Majdi, Kiran Kumar Kovi e Daniel J Twitchen: *Generation, transport and detection of valley-polarized electrons in diamond*. Nature Materials, 12:760, 2013. <https://doi.org/10.1038/nmat3694><http://10.0.4.14/nmat3694><https://www.nature.com/articles/nmat3694#supplementary-information>. Citado na página 13.
- [12] Zhu, Zengwei, Aurélie Collaudin, Benoît Fauqué, Woun Kang e Kamran Behnia: *Field-induced polarization of Dirac valleys in bismuth*. Nature Physics, 8:89, oct 2011. <https://doi.org/10.1038/nphys2111><http://10.0.4.14/nphys2111><https://www.nature.com/articles/nphys2111#supplementary-information>. Citado na página 13.
- [13] Koiller, Belita, Xuedong Hu e S. Das Sarma: *Exchange in Silicon-Based Quantum Computer Architecture*. Phys. Rev. Lett., 88:027903, 2001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.027903>. Citado na página 13.
- [14] Goswami, Srijit, K A Slinker, Mark Friesen, L M McGuire, J L Truitt, Charles Tahan, L J Klein, J O Chu, P M Mooney, D W van der Weide, Robert Joynt, S N Coppersmith e Mark A Eriksson: *Controllable valley splitting in silicon quantum devices*. Nature Physics, 3:41, dec 2006. <https://doi.org/10.1038/nphys475><http://10.0.4.14/nphys475><https://www.nature.com/articles/nphys475#supplementary-information>. Citado na página 13.
- [15] Yang, C H, A Rossi, R Ruskov, N S Lai, F A Mohiyaddin, S Lee, C Tahan, G Klimeck, A Morello e A S Dzurak: *Spin-valley lifetimes in a silicon quantum dot with tunable valley splitting*. Nature Communications, 4:2069, 2013. <https://doi.org/10.1038/ncomms3069><http://10.0.4.14/ncomms3069><https://www.nature.com/articles/ncomms3069#supplementary-information>. Citado na página 13.
- [16] Salfi, J, J A Mol, R Rahman, G Klimeck, M Y Simmons, L C L Hollenberg e S Rogge: *Spatially resolving valley quantum interference of a donor in silicon*. Nature Materials, 13:605, 2014. <https://doi.org/10.1038/>

- nmat3941<http://10.0.4.14/nmat3941><https://www.nature.com/articles/nmat3941#supplementary-information>. Citado na página 13.
- [17] Xiao, Di, Gui Bin Liu, Wanxiang Feng, Xiaodong Xu e Wang Yao: *Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS<sub>2</sub> and other group-VI dichalcogenides*. Physical Review Letters, 108(19):1–5, 2012. Citado na página 14.
- [18] Mak, Kin Fai, Keliang He, Jie Shan e Tony F Heinz: *Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity*. Nature Nanotechnology, 7:494, 2012. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.96><http://10.0.4.14/nnano.2012.96><https://www.nature.com/articles/nnano.2012.96#supplementary-information>. Citado na página 14.
- [19] Cao, Ting, Gang Wang, Wenpeng Han, Huiqi Ye, Chuanrui Zhu, Junren Shi, Qian Niu, Pingheng Tan, Enge Wang, Baoli Liu e Ji Feng: *Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide*. Nature Communications, 3:887, jun 2012. <https://doi.org/10.1038/ncomms1882><http://10.0.4.14/ncomms1882>. Citado na página 14.
- [20] Zeng, Hualing, Junfeng Dai, Wang Yao, Di Xiao e Xiaodong Cui: *Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping*. Nature Nanotechnology, 7:490, 2012. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.95><http://10.0.4.14/nnano.2012.95><https://www.nature.com/articles/nnano.2012.95#supplementary-information>. Citado na página 14.
- [21] Jones, Aaron M, Hongyi Yu, Nirmal J Ghimire, Sanfeng Wu, Grant Aivazian, Jason S Ross, Bo Zhao, Jiaqiang Yan, David G Mandrus, Di Xiao, Wang Yao e Xiaodong Xu: *Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe<sub>2</sub>*. Nature Nanotechnology, 8:634, aug 2013. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.151><http://10.0.4.14/nnano.2013.151><https://www.nature.com/articles/nnano.2013.151#supplementary-information>. Citado na página 14.
- [22] Sie, Edbert J, James W McIver, Yi Hsien Lee, Liang Fu, Jing Kong e Nuh Gedik: *Valley-selective optical Stark effect in monolayer WS<sub>2</sub>*. Nature Materials, 14:290, dec 2014. <https://doi.org/10.1038/nmat4156><http://10.0.4.14/nmat4156><https://www.nature.com/articles/nmat4156#supplementary-information>. Citado na página 14.
- [23] Hanbicki, A T, G Kioseoglou, M Currie, C Stephen Hellberg, K M McCreary, A L Friedman e B T Jonker: *Anomalous temperature-dependent spin-valley polarization in monolayer WS<sub>2</sub>*. Scientific Reports, 6:18885, jan 2016. <https://doi.org/10.1038/srep18885><http://10.0.4.14/srep18885><https://www.nature.com/articles/srep18885>

- [//www.nature.com/articles/srep18885#supplementary-information](http://www.nature.com/articles/srep18885#supplementary-information). Citado na página 14.
- [24] Xiao, Di, Wang Yao e Qian Niu: *Valley-contrasting physics in graphene: Magnetic moment and topological transport*. Physical Review Letters, 99(23):1–4, 2007. Citado 7 vezes nas páginas 14, 19, 26, 27, 29, 30 e 31.
- [25] Yao, Wang, Di Xiao e Qian Niu: *Valley-dependent optoelectronics from inversion symmetry breaking*. Phys. Rev. B, 77:235406, Jun 2008. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.235406>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 32.
- [26] Zhang, Fan, Jeil Jung, Gregory A. Fiete, Qian Niu e Allan H. MacDonald: *Spontaneous Quantum Hall States in Chirally Stacked Few-Layer Graphene Systems*. Phys. Rev. Lett., 106:156801, 2011. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.156801>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 29 e 31.
- [27] Gorbachev, R. V., J. C. W. Song, G. L. Yu, A. V. Kretinin, F. Withers, Y. Cao, A. Mishchenko, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, L. S. Levitov e A. K. Geim: *Detecting topological currents in graphene superlattices*. Science, 346(6208):448–451, 2014. <http://science.sciencemag.org/content/346/6208/448>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 31.
- [28] Shimazaki, Y, M Yamamoto, I V Borzenets, K Watanabe, T Taniguchi e S Tarucha: *Generation and detection of pure valley current by electrically induced Berry curvature in bilayer graphene*. Nat Phys, 11(12):1032–1036, 2015. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys355110.1038/nphys3551><http://www.nature.com/nphys/journal/v11/n12/abs/nphys3551.html#supplementary-information>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 31.
- [29] Sui, Mengqiao, Guorui Chen, Liguo Ma, Wen Yu Shan, Dai Tian, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Xiaofeng Jin, Wang Yao, Di Xiao e Yuanbo Zhang: *Gate-tunable topological valley transport in bilayer graphene*. Nat Phys, 11(12):1027–1031, 2015. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys348510.1038/nphys3485><http://www.nature.com/nphys/journal/v11/n12/abs/nphys3485.html#supplementary-information>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 31.
- [30] Wu, Zefei, Benjamin T Zhou, Xiangbin Cai, Patrick Cheung, Gui Bin Liu, Meizhen Huang, Jiangxiazhi Lin, Tianyi Han, Liheng An, Yuanwei Wang, Shuigang Xu, Gen Long, Chun Cheng, Kam Tuen Law, Fan Zhang e Ning Wang: *Intrinsic valley Hall transport in atomically thin MoS<sub>2</sub>*. Nature Communications, 10(1):611, 2019, ISSN 2041-1723. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08629-9>. Citado na página 14.

- [31] Mak, K. F., K. L. McGill, J. Park e P. L. McEuen: *The valley Hall effect in MoS<sub>2</sub> transistors*. Science, 344(6191):1489–1492, 2014. <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1250140>. Citado na página 14.
- [32] Lee, Jieun, Kin Fai Mak e Jie Shan: *Electrical control of the valley Hall effect in bilayer MoS<sub>2</sub> transistors*. Nature Nanotechnology, 11(January):1–10, 2015. <http://arxiv.org/abs/1508.03068>. Citado na página 14.
- [33] Jin, Chenhao, Jonghwan Kim, M. Iqbal Bakti Utama, Emma C. Regan, Hans Klee-  
mann, Hui Cai, Yuxia Shen, Matthew James Shinner, Arjun Sengupta, Kenji Wata-  
nabe, Takashi Taniguchi, Sefaattin Tongay, Alex Zettl e Feng Wang: *Imaging of pure  
spin-valley diffusion current in WS<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> heterostructures*. Science, 360(6391):893–  
896, 2018. <https://science.sciencemag.org/content/360/6391/893>. Citado  
na página 14.
- [34] Yu, T. e M. W. Wu: *Valley depolarization dynamics and valley Hall effect of  
excitons in monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>*. Phys. Rev. B, 93:045414, 2016. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.045414>. Citado na página 14.
- [35] Ando, Tsuneya: *Valley Hall Conductivity in Graphene: Effects of Higher-Order  
Scattering*. Journal of the Physical Society of Japan, 87(4):044702, 2018. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.044702>. Citado na página 14.
- [36] Martin, Ivar, Ya M. Blanter e A. F. Morpurgo: *Topological confinement in bilayer  
graphene*. Physical Review Letters, 100(3):1–4, 2008. Citado 10 vezes nas páginas  
14, 23, 24, 25, 26, 29, 31, 32, 34 e 38.
- [37] Martinez, J. C., M. B. A. Jalil e S. G. Tan: *Robust localized modes in bilayer graphene  
induced by an antisymmetric kink potential*. Applied Physics Letters, 95(21):213106,  
2009. <https://doi.org/10.1063/1.3263150>. Citado na página 14.
- [38] Yao, Wang, Shengyuan A. Yang e Qian Niu: *Edge states in graphene: From gapped  
flat-band to gapless chiral modes*. Physical Review Letters, 102(9):1–4, 2009. Citado  
5 vezes nas páginas 14, 26, 29, 31 e 32.
- [39] Jung, Jeil, Fan Zhang, Zhenhua Qiao e Allan H. MacDonald: *Valley-Hall kink and  
edge states in multilayer graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and  
Materials Physics, 84(7):1–5, 2011. Citado 5 vezes nas páginas 14, 26, 29, 32 e 56.
- [40] Qiao, Zhenhua, Jeil Jung, Qian Niu e Allan H. MacDonald: *Electronic highways in  
bilayer graphene*. Nano Letters, 11(8):3453–3459, 2011. Citado 2 vezes nas páginas  
14 e 56.

- [41] Zarenia, M., J. M. Pereira, G. A. Farias e F. M. Peeters: *Chiral states in bilayer graphene: Magnetic field dependence and gap opening*. Phys. Rev. B, 84:125451, 2011. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.125451>. Citado 6 vezes nas páginas 14, 23, 24, 25, 26 e 38.
- [42] Zhang, Fan, Allan H MacDonald e Eugene J Mele: *Valley Chern numbers and boundary modes in gapped bilayer graphene*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 110(26):10546–51, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 15, 26 e 38.
- [43] Vaezi, Abolhassan, Yufeng Liang, Darryl H. Ngai, Li Yang e Eun Ah Kim: *Topological edge states at a tilt boundary in gated multilayer graphene*. Physical Review X, 3(2):1–9, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 15, 23, 25, 26 e 38.
- [44] Pelc, M., W. Jaskólski, A. Ayuela e Leonor Chico: *Topologically confined states at corrugations of gated bilayer graphene*. Phys. Rev. B, 92:085433, 2015. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.085433>. Citado na página 15.
- [45] Ju, Long, Zhiwen Shi, Nityan Nair, Yinchuan Lv, Chenhao Jin, Jairo Velasco Jr, Claudia Ojeda-Aristizabal, Hans A Bechtel, Michael C Martin, Alex Zettl, James Analytis e Feng Wang: *Topological valley transport at bilayer graphene domain walls*. Nature, 520(7549):650–655, 2015. <http://dx.doi.org/10.1038/nature14364>. Citado 5 vezes nas páginas 15, 32, 33, 35 e 78.
- [46] Yin, Long Jing, Hua Jiang, Jia Bin Qiao e Lin He: *Direct imaging of topological edge states at a bilayer graphene domain wall*. Nature Communications, 7:11760, 2016. <https://doi.org/10.1038/ncomms11760><http://10.0.4.14/ncomms11760><https://www.nature.com/articles/ncomms11760#supplementary-information>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 35.
- [47] Jiang, Lili, Sheng Wang, Zhiwen Shi, Chenhao Jin, M Iqbal Bakti Utama, Sihan Zhao, Yuen Ron Shen, Hong Jun Gao, Guangyu Zhang e Feng Wang: *Manipulation of domain-wall solitons in bi- and trilayer graphene*. Nature Nanotechnology, 13(3):204–208, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41565-017-0042-6>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 35.
- [48] Li, Jing, Ke Wang, Kenton J. McFaul, Zachary Zern, Yafei Ren, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Zhenhua Qiao e Jun Zhu: *Gate-controlled topological conducting channels in bilayer graphene*. Nature Nanotechnology, 11(August):1060–1065, 2016. <http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2016.158>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 32, 34 e 78.

- [49] Lee, Janghee, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi e Hu Jong Lee: *Realisation of topological zero-energy mode in bilayer graphene in zero magnetic field*. Scientific Reports, 7(1):6466, 2017. <http://www.nature.com/articles/s41598-017-06902-9>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 32, 34 e 35.
- [50] Berger, Claire, Zhimin Song, Tianbo Li, Xuebin Li, Asmerom Y. Ogbazghi, Rui Feng, Zhenting Dai, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First e Walt A. de Heer: *Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics*. The Journal of Physical Chemistry B, 108(52):19912–19916, 2004. <https://doi.org/10.1021/jp040650f>. Citado na página 17.
- [51] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 306(5696):666–669, 2004, ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 77.
- [52] Morpurgo, A. F. e F. Guinea: *Intervalley Scattering, Long-Range Disorder, and Effective Time-Reversal Symmetry Breaking in Graphene*. Phys. Rev. Lett., 97:196804, Nov 2006. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.196804>. Citado na página 17.
- [53] Morozov, S. V., K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang e A. K. Geim: *Strong Suppression of Weak Localization in Graphene*. Phys. Rev. Lett., 97:016801, 2006. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.016801>. Citado na página 17.
- [54] Gorbachev, R. V., F. V. Tikhonenko, A. S. Mayorov, D. W. Horsell e A. K. Savchenko: *Weak Localization in Bilayer Graphene*. Phys. Rev. Lett., 98:176805, Apr 2007. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.176805>. Citado na página 17.
- [55] Dean, C R, A F Young, I Meric, C Lee, L Wang, S Sorgenfrei, K Watanabe, T Taniguchi, P Kim, K L Shepard, J Hone, DeanC. R., YoungA. F., MericI., LeeC., WangL., SorgenfreiS., WatanabeK., TaniguchiT., KimP., ShepardK. L. e HoneJ.: *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*. Nature nanotechnology, 5(August):722–726, 2010. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.172><http://www.nature.com/nnano/journal/v5/n10/abs/nnano.2010.172.html{#}supplementary-information>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 78.
- [56] Zomer, P. J., S. P. Dash, N. Tombros e B. J. van Wees: *A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride*. Ap-

- plied Physics Letters, 99(23):232104, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3665405>. Citado na página 17.
- [57] Wang, L., I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard e C. R. Dean: *One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material*. Science, 342(6158):614–617, 2013. <https://science.sciencemag.org/content/342/6158/614>. Citado na página 17.
- [58] Wallace, P. R.: *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev., 71:622–634, 1947. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>. Citado na página 18.
- [59] Castro Neto, a. H., F. Guinea, N. M. R.. Peres, K. S.. Novoselov, A. K.. Geim e F. Guinea: *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 81(March):109–162, 2009, ISSN 00346861. <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>. Citado na página 19.
- [60] Allain, P E e J N Fuchs: *Klein tunneling in graphene: optics with massless electrons*. The European Physical Journal B, 83(3):301–317, 2011, ISSN 1434-6028. <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2011-20351-3>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 22.
- [61] Das Sarma, S., Shaffique Adam, E. H. Hwang e Enrico Rossi: *Electronic transport in two-dimensional graphene*. Reviews of Modern Physics, 83(2):407–470, 2011, ISSN 0034-6861. <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.407>. Citado na página 19.
- [62] McCann, Edward e Mikito Koshino: *The electronic properties of bilayer graphene*. Reports on Progress in Physics, 76(5):056503, 2013. <http://stacks.iop.org/0034-4885/76/i=5/a=056503>. Citado 4 vezes nas páginas 19, 20, 21 e 22.
- [63] Semenoff, Gordon W.: *Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly*. Phys. Rev. Lett., 53:2449–2452, Dec 1984. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.53.2449>. Citado na página 19.
- [64] Haldane, F. D. M.: *Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly"*. Phys. Rev. Lett., 61:2015–2018, Oct 1988. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2015>. Citado na página 19.
- [65] Katsnelson, M I, K S Novoselov e A K Geim: *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*. Nat Phys, 2(9):620–625, sep 2006, ISSN 1745-2473. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys384><http://www.nature>.

- com/nphys/journal/v2/n9/supinfo/nphys384{ }S1.html. Citado na página 19.
- [66] Zhang, Yuanbo, Yan Wen Tan, Horst L Stormer e Philip Kim: *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature, 438(7065):201–204, nov 2005, ISSN 0028-0836. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04235><http://www.nature.com/nature/journal/v438/n7065/supinfo/nature04235{ }S1.html>. Citado na página 19.
- [67] Novoselov, K. S., Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim e A. K. Geim: *Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*. Science, 315(5817):1379–1379, 2007, ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/315/5817/1379>. Citado na página 19.
- [68] Young, Andrea F. e Philip Kim: *Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions*. Nature Physics, 5(3):222–226, 2009, ISSN 1745-2473. <http://arxiv.org/abs/0808.0855><http://www.nature.com/doi/10.1038/nphys1198>. Citado na página 19.
- [69] Chen, Shaowen, Zheng Han, Mirza M. Elahi, K. M. Masum Habib, Lei Wang, Bo Wen, Yuanda Gao, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, James Hone, Avik W. Ghosh e Cory R. Dean: *Electron optics with p-n junctions in ballistic graphene*. Science, 353(6307):1522–1525, 2016, ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/353/6307/1522>. Citado na página 19.
- [70] Gui, Gui, Jin Li e Jianxin Zhong: *Band structure engineering of graphene by strain: First-principles calculations*. Phys. Rev. B, 78:075435, Aug 2008. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.075435>. Citado na página 20.
- [71] Kim, Minsoo, Ji Hae Choi, Sang Hoon Lee, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Seung Hoon Jhi e Hu Jong Lee: *Valley-symmetry-preserved transport in ballistic graphene with gate-defined carrier guiding*. Nature Physics, 12(June):1–6, 2016, ISSN 1745-2473. <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphys3804>. Citado na página 20.
- [72] Zhang, Yuanbo, Tsung Ta Tang, Caglar Girit, Zhao Hao, Michael C Martin, Alex Zettl, Michael F Crommie, Y Ron Shen e Feng Wang: *Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene*. Nature, 459(7248):820–823, 2009. <http://dx.doi.org/10.1038/nature08105><http://www.nature.com/nature/journal/v459/n7248/supinfo/nature08105{ }S1.html>. Citado 3 vezes nas páginas 20, 21 e 22.

- [73] Andres, P. L. de, R. Ramírez e J. A. Vergés: *Strong covalent bonding between two graphene layers*. Phys. Rev. B, 77:045403, Jan 2008. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.045403>. Citado na página 20.
- [74] Kim, Keun Su, Andrew L Walter, Luca Moreschini, Thomas Seyller, Karsten Horn, Eli Rotenberg e Aaron Bostwick: *Coexisting massive and massless Dirac fermions in symmetry-broken bilayer graphene*. Nat Mater, 12(10):887–892, oct 2013, ISSN 1476-1122. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat371710>. <http://www.nature.com/nmat/journal/v12/n10/abs/nmat371710.html#supplementary-information>. Citado na página 20.
- [75] Cao, Yuan, Valla Fatemi, Ahmet Demir, Shiang Fang, Spencer L Tomarken, Jason Y Luo, Javier D Sanchez-Yamagishi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras, Ray C Ashoori e Pablo Jarillo-Herrero: *Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices*. Nature, 556:80, mar 2018. <https://doi.org/10.1038/nature26154><http://10.0.4.14/nature26154>. Citado na página 20.
- [76] Kuzmenko, A. B., I. Crassee, D. van der Marel, P. Blake e K. S. Novoselov: *Determination of the gate-tunable band gap and tight-binding parameters in bilayer graphene using infrared spectroscopy*. Phys. Rev. B, 80:165406, Oct 2009. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.165406>. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- [77] McCann, Edward: *Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene*. Phys. Rev. B, 74:161403, 2006. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.161403>. Citado na página 22.
- [78] Min, Hongki, Bhagawan Sahu, Sanjay K. Banerjee e A. H. MacDonald: *Ab initio*. Phys. Rev. B, 75:155115, Apr 2007. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.155115>. Citado na página 22.
- [79] Ramasubramaniam, Ashwin, Doron Naveh e Elias Towe: *Tunable Band Gaps in Bilayer GrapheneBN Heterostructures*. Nano Letters, 11(3):1070–1075, 2011. <https://doi.org/10.1021/nl11039499>. Citado na página 22.
- [80] Oostinga, Jeroen B, Hubert B Heersche, Xinglan Liu, Alberto F Morpurgo e Lieven M K Vandersypen: *Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices*. Nature Materials, 7:151, dec 2007. <https://doi.org/10.1038/nmat2082><http://10.0.4.14/nmat2082><https://www.nature.com/articles/nmat2082#supplementary-information>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 78.

- [81] Mak, Kin Fai, Chun Hung Lui, Jie Shan e Tony F. Heinz: *Observation of an Electric-Field-Induced Band Gap in Bilayer Graphene by Infrared Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., 102:256405, Jun 2009. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.256405>. Citado na página 22.
- [82] Taychatanapat, Thiti e Pablo Jarillo-Herrero: *Electronic Transport in Dual-Gated Bilayer Graphene at Large Displacement Fields*. Phys. Rev. Lett., 105:166601, 2010. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.166601>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 78.
- [83] Xia, Fengnian, Damon B. Farmer, Yu ming Lin e Phaedon Avouris: *Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature*. Nano Letters, 10(2):715–718, 2010. <https://doi.org/10.1021/n19039636>. Citado na página 22.
- [84] Yamashiro, Yusuke, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue e Kazuhiko Matsumoto: *Electric-field-induced band gap of bilayer graphene in ionic liquid*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 30(3):03D111, 2012. <https://doi.org/10.1116/1.3699011>. Citado na página 22.
- [85] Castro, Eduardo V., N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, A. H. Castro Neto e F. Guinea: *Localized States at Zigzag Edges of Bilayer Graphene*. Phys. Rev. Lett., 100:026802, Jan 2008. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.026802>. Citado na página 26.
- [86] Semenoff, G. W., V. Semenoff e Fei Zhou: *Domain Walls in Gapped Graphene*. Phys. Rev. Lett., 101:087204, Aug 2008. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.087204>. Citado na página 26.
- [87] Li, Jian, Ivar Martin, Markus Büttiker e Alberto F Morpurgo: *Topological origin of subgap conductance in insulating bilayer graphene*. Nature Physics, 7:38, nov 2010. <https://doi.org/10.1038/nphys1822><http://10.0.4.14/nphys1822><https://www.nature.com/articles/nphys1822#supplementary-information>. Citado na página 26.
- [88] Li, Jian, Alberto F. Morpurgo, Markus Büttiker e Ivar Martin: *Marginality of bulk-edge correspondence for single-valley Hamiltonians*. Phys. Rev. B, 82:245404, Dec 2010. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.245404>. Citado na página 26.
- [89] Bid, Aveek: *Geometry and Topology in Electronic Structure Theory*. 2012. <http://www-dft.ts.infn.it/~resta/gtse/draft.pdf>. Citado na página 26.

- [90] Kane, C.L.: *Topological Insulators: Chapter 1. Topological Band Theory and the  $Z_2$  Invariant*. Contemporary Concepts of Condensed Matter Science. Elsevier Science, 2013, ISBN 9780128086827. <https://books.google.com.br/books?id=PawZDAAAQBAJ>. Citado 3 vezes nas páginas 26, 27 e 28.
- [91] *Topology*. <https://universe-review.ca/R15-26-CalabiYau01.htm>. Acessado: 03/05/2019. Citado na página 27.
- [92] Vanderbilt, D.: *Berry Phases in Electronic Structure Theory: Electric Polarization, Orbital Magnetization and Topological Insulators*. Cambridge University Press, 2018, ISBN 9781107157651. <https://books.google.com.br/books?id=vRNwDwAAQBAJ>. Citado na página 28.
- [93] Knothe, Angelika e Vladimir Fal'ko: *Influence of minivalleys and Berry curvature on electrostatically induced quantum wires in gapped bilayer graphene*. Phys. Rev. B, 98:155435, Oct 2018. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.155435>. Citado na página 29.
- [94] Volovik, G.E. e Oxford University Press: *The Universe in a Helium Droplet*. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press, 2003, ISBN 9780198507826. <https://books.google.com.br/books?id=0pEUDAAAQBAJ>. Citado na página 29.
- [95] Chang, Ming Che e Qian Niu: *Berry phase, hyperorbits, and the Hofstadter spectrum: Semiclassical dynamics in magnetic Bloch bands*. Phys. Rev. B, 53:7010–7023, Mar 1996. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.7010>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- [96] Mania, E, A R Cadore, T Taniguchi, K Watanabe e L C Campos: *Topological valley transport at the curved boundary of a folded bilayer graphene*. Communications Physics, 2(1):6, 2019, ISSN 2399-3650. <https://doi.org/10.1038/s42005-018-0106-4>. Citado na página 38.
- [97] Hou, Tao, Guanghui Cheng, Wang Kong Tse, Changgan Zeng e Zhenhua Qiao: *Topological zero-line modes in folded bilayer graphene*. Phys. Rev. B, 98:245417, Dec 2018. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.245417>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 56.
- [98] Malard, L.M., M.A. Pimenta, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus: *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 473(5–6):51 – 87, 2009, ISSN 0370-1573. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157309000520>. Citado na página 77.
- [99] Carozo, Victor, Clara M. Almeida, Erlon H. M. Ferreira, Luiz Gustavo Cançado, Carlos Alberto Achete e Ado Jorio: *Raman Signature of Graphene Superlattices*. Nano

- Letters, 11(11):4527–4534, 2011. <https://doi.org/10.1021/n1201370m>, PMID: 21978182. Citado na página 77.
- [100] Schmidt, Hennrik, Johannes C Rode, Dmitri Smirnov, Rolf J Haug e Hennrik Schmidt: *Superlattice structures in twisted bilayers of folded graphene*. Nature Communications, 5(5742):1–7, 2014, ISSN 2041-1723. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms6742><http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25475084>. Citado na página 77.
- [101] Chen, Xiaoming, Chenglin Yi e Changhong Ke: *Bending stiffness and interlayer shear modulus of few-layer graphene*. Applied Physics Letters, 106(10):101907, 2015. <https://doi.org/10.1063/1.4915075>. Citado na página 77.
- [102] Annett, James e Graham L W Cross: *Self-assembly of graphene ribbons by spontaneous self-tearing and peeling from a substrate*. Nature, 535:271, 2016. <http://dx.doi.org/10.1038/nature18304><http://10.0.4.14/nature18304><https://www.nature.com/articles/nature18304#supplementary-information>. Citado na página 77.
- [103] Ando, Tsuneya: *Screening effect and impurity scattering in monolayer graphene*. Journal of the Physical Society of Japan, 75(7):1–7, 2006, ISSN 00319015. Citado na página 77.
- [104] Nomura, Kentaro e a. H. MacDonald: *Quantum transport of massless dirac fermions*. Physical Review Letters, 98(February):1–4, 2007, ISSN 00319007. Citado na página 77.
- [105] Hwang, E. H., S. Adam e S. Das Sarma: *Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers*. Physical Review Letters, 98(May):186806, 2007, ISSN 00319007. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.186806>. Citado na página 77.
- [106] Chen, Jian Hao, Chaun Jang, Shudong Xiao, Masa Ishigami e Michael S Fuhrer: *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>*. Nature nanotechnology, 3:206–209, 2008, ISSN 1748-3387. Citado na página 77.
- [107] Martin, J, N Akerman, G Ulbricht, T Lohmann, J H Smet, K von Klitzing e A Yacoby: *Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor*. Nat Phys, 4(2):144–148, feb 2008, ISSN 1745-2473. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys781>[http://www.nature.com/nphys/journal/v4/n2/supinfo/nphys781\\_{\\_}S1.html](http://www.nature.com/nphys/journal/v4/n2/supinfo/nphys781_{_}S1.html). Citado na página 77.

- [108] Miyazaki, Hisao, Kazuhito Tsukagoshi, Akinobu Kanda, Minoru Otani e Susumu Okada: *Influence of Disorder on Conductance in Bilayer Graphene under Perpendicular Electric Field*. Nano Letters, 10(10):3888–3892, 2010. <https://doi.org/10.1021/nl1015365>, PMID: 20804214. Citado na página 78.
- [109] Zou, K. e J. Zhu: *Transport in gapped bilayer graphene: The role of potential fluctuations*. Phys. Rev. B, 82:081407, Aug 2010. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.081407>. Citado na página 78.
- [110] Yan, Jun e Michael S. Fuhrer: *Charge Transport in Dual Gated Bilayer Graphene with Corbino Geometry*. Nano Letters, 10(11):4521–4525, 2010. <https://doi.org/10.1021/nl102459t>, PMID: 20919729. Citado na página 78.
- [111] Kanayama, Kaoru e Kosuke Nagashio: *Gap state analysis in electric-field-induced band gap for bilayer graphene*. Scientific Reports, 5:15789, oct 2015. <https://doi.org/10.1038/srep15789><http://10.0.4.14/srep15789><https://www.nature.com/articles/srep15789#supplementary-information>. Citado na página 78.
- [112] Watanabe, Kenji, Takashi Taniguchi e Hisao Kanda: *Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal*. Nat Mater, 3(6):404–409, jun 2004, ISSN 1476-1122. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1134>. Citado na página 78.
- [113] Xue, Jiamin, Javier Sanchez-Yamagishi, Danny Bulmash, Philippe Jacquod, Aparna Deshpande, K Watanabe, T Taniguchi, Pablo Jarillo-Herrero e Brian J LeRoy: *Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride*. Nature materials, 10(4):282–285, 2011, ISSN 1476-1122. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2968>. Citado na página 78.
- [114] Goossens, A. M., V. E. Calado, A. Barreiro, K. Watanabe, T. Taniguchi e L. M. K. Vandersypen: *Mechanical cleaning of graphene*. Applied Physics Letters, 100(7):073110, 2012. <https://doi.org/10.1063/1.3685504>. Citado na página 82.
- [115] Datta, Supriyo: *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1995. Citado na página 54.
- [116] Aoki, Masato e Hiroshi Amawashi: *Dependence of band structures on stacking and field in layered graphene*. Solid State Communications, 142(3):123–127, 2007, ISSN 0038-1098. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109807001184>. Citado na página 56.

- [117] Morimoto, Takahiro e Mikito Koshino: *Gate-induced Dirac cones in multilayer graphenes*. Phys. Rev. B, 87:085424, Feb 2013. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.085424>. Citado na página 56.
- [118] Grushina, Anya L., Dong Keun Ki, Mikito Koshino, Aurelien A. L. Nicolet, Clément Faugeras, Edward McCann, Marek Potemski e Alberto F. Morpurgo: *Insulating state in tetralayers reveals an even-odd interaction effect in multilayer graphene*. Nature Communications, 6:6419, 2015, ISSN 2041-1723. <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms7419>. Citado na página 56.
- [119] Wu, Zefei, Yu Han, Jiangxiazhi Lin, Wei Zhu, Mingquan He, Shuigang Xu, Xiaolong Chen, Huanhuan Lu, Weiguang Ye, Tianyi Han, Yingying Wu, Gen Long, Junying Shen, Rui Huang, Lin Wang, Yuheng He, Yuan Cai, Rolf Lortz, Dangsheng Su e Ning Wang: *Detection of interlayer interaction in few-layer graphene*. Phys. Rev. B, 92:075408, Aug 2015. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.075408>. Citado na página 56.
- [120] Pan, Hui, Xin Li, Fan Zhang e Shengyuan A. Yang: *Perfect valley filter in a topological domain wall*. Phys. Rev. B, 92:041404, 2015. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.041404>. Citado na página 56.
- [121] Sekera, T., C. Bruder, E. J. Mele e R. P. Tiwari: *Switchable valley filter based on a graphene  $p - n$  junction in a magnetic field*. Phys. Rev. B, 95:205431, May 2017. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.205431>. Citado na página 56.
- [122] Wieder, Benjamin J., Fan Zhang e C. L. Kane: *Critical behavior of four-terminal conductance of bilayer graphene domain walls*. Phys. Rev. B, 92:085425, Aug 2015. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.085425>. Citado na página 56.
- [123] Hou, Chang Yu, Eun Ah Kim e Claudio Chamon: *Corner Junction as a Probe of Helical Edge States*. Phys. Rev. Lett., 102:076602, Feb 2009. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.076602>. Citado na página 56.
- [124] Ström, Anders e Henrik Johannesson: *Tunneling between Edge States in a Quantum Spin Hall System*. Phys. Rev. Lett., 102:096806, Mar 2009. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.096806>. Citado na página 56.
- [125] Teo, Jeffrey C. Y. e C. L. Kane: *Critical behavior of a point contact in a quantum spin Hall insulator*. Phys. Rev. B, 79:235321, Jun 2009. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.235321>. Citado na página 56.

- 
- [126] Zeng, Junjie, Yafei Ren, Kunhua Zhang e Zhenhua Qiao: *Topological phase transition from trigonal warping in van der Waals multilayers*. Phys. Rev. B, 95:045424, Jan 2017. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.045424>. Citado na página 56.
- [127] Killi, Matthew, Tzu Chieh Wei, Ian Affleck e Arun Paramakanti: *Tunable Luttinger Liquid Physics in Biased Bilayer Graphene*. Phys. Rev. Lett., 104:216406, 2010. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.216406>. Citado na página 56.
- [128] Schroer, Alexander, Peter G. Silvestrov e Patrik Recher: *Valley-based Cooper pair splitting via topologically confined channels in bilayer graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 92(24):1–5, 2015. Citado na página 56.
- [129] Lee, Changhee, Gunn Kim, Jeil Jung e Hongki Min: *Zero-line modes at stacking faulted domain walls in multilayer graphene*. Phys. Rev. B, 94:125438, Sep 2016. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.125438>. Citado na página 56.

# Anexos



# ANEXO A – Preparação de amostras e fabricação dos dispositivos

## A.1 Obtenção de heteroestruturas de grafeno/hBN

A fabricação dos dispositivos eletrônicos baseados em bordas curvadas do grafeno bicamada divide-se em duas partes: a preparação de heteroestruturas de grafeno bicamada dobrado sobre hBN e as etapas de litografia eletrônica. Detalhes da preparação de amostras baseados em cristais 2D e a fabricação de dispositivos também podem ser consultados na dissertação intitulada "ESTUDO DE PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ELETRÔNICAS E DE MAGNETO TRANSPORTE EM GRAFENO DEPOSITADO SOBRE TALCO, NITRETO DE BORO E DIÓXIDO DE SILÍCIO".

Para preparar as heteroestruturas de grafeno sobre hBN, primeiro obteve-se flocos de grafeno e hBN utilizando-se a técnica de esfoliação mecânica [51]. Essa técnica consiste em utilizar uma fita adesiva para dividir sucessivamente cristais até que sejam obtidos flocos com espessuras menores. Em seguida, a fita é colocada em contato com um substrato, pressionada sobre ele e em seguida é retirada. Após esse processo, o substrato fica preenchido com flocos do material desejado, mas contendo diversas espessuras. Primeiro, será discutida a obtenção de flocos de grafeno. Para localizar os flocos de grafeno com a espessura desejada (1,2,3 ou mais camadas) foi realizado um mapeamento da superfície do substrato com um microscópio ótico. Os flocos com as espessuras procuradas foram separadas de acordo com uma escala de cor, onde aqueles com a cor mais próxima do substrato tinham espessura menor. Para determinar o número de camadas das amostras de interesse e identificar aquelas que eram de grafeno bicamada, utilizou-se a espectroscopia Raman [98]. Para este trabalho, procurou-se durante o mapeamento flocos de grafeno bicamada que dobraram-se naturalmente sobre o substrato, isto é, amostras cujas dobras surgiram durante o processo de esfoliação. É importante destacar que há técnicas para dobrar controladamente o grafeno [99–102]. No capítulo de perspectivas são apresentados resultados utilizando essas técnicas para fabricar controladamente dobras em grafeno bicamada. Futuramente, tais técnicas podem ser empregadas para fabricar controladamente dobras em grafeno bicamada com ângulo de rotação e comprimento definidos.

Para proteger a condução de vale é importante escolher adequadamente o substrato do grafeno. No substrato mais comum, o  $\text{SiO}_2$ , impurezas e cargas de superfície são responsáveis por espalhamentos que reduzem a mobilidade eletrônica [103–107]. Essas impurezas criam estados de condução localizados no interior do *bandgap* do grafeno

bicamada [80, 82, 108–111]. Nas medidas de transporte eletrônico com *domain walls*, a condução por esses estados de impurezas é paralela à dos estados topológicos. O espalhamento dos portadores de carga nos estados topológicos para esses estados de impurezas atrapalha a medida da condução quantizada [45, 48]. Uma forma de minimizar o efeito dessas impurezas, é utilizando o hBN como substrato para o grafeno. A rede cristalina do hBN é parecida com a do grafeno, mas contém átomos de boro e nitrogênio ao invés de átomos de carbono. Enquanto o grafeno é um semicondutor, o hBN é um isolante cujo *bandgap* é aproximadamente 6 eV [112]. O hBN é um cristal estável, com superfície atômica plana, livre de vacâncias e com menos cargas de superfície quando comparado ao SiO<sub>2</sub> [113]. Medidas de transporte eletrônico em heteroestruturas de grafeno sobre hBN mostraram que os portadores de carga do grafeno são pouco espalhados nesse substrato [55].

Os cristais de alta qualidade de hBN utilizados nesse trabalho foram obtidos da colaboração com Kenji Watanabe e Takashi Taniguchi, do *National Institute for Materials Science - NIMS* no Japão. Os flocos de hBN utilizados como substrato foram obtidos pela técnica de esfoliação mecânica. As amostras selecionadas de hBN tinham área superficial maior do que o grafeno, permitindo que o grafeno pudesse se conformar inteiramente sobre ele. Além disso, os flocos de hBN tinham espessuras entre 20 nm e 40 nm. Essas espessuras foram escolhidas de modo a minimizar efeitos de cargas na interface hBN/SiO<sub>2</sub> nas medidas elétricas conduzidas, como histerese, e ao mesmo tempo permitir a construção dos contatos elétricos no processo de litografia eletrônica.

Uma pergunta que surge após a explicação do processo de obtenção do grafeno e do hBN é: Como o grafeno foi depositado sobre o hBN, se os flocos de hBN e grafeno foram obtidos separadamente e possuem comprimento e largura da ordem de poucas dezenas de microns? Para transferir o grafeno sobre o hBN foi utilizado um sistema de alinhamento micrométrico, conhecido como "sistema de transferência". Esse sistema é composto por um microscópio ótico, micromanipuladores e uma base metálica e plana, cuja temperatura pode ser controlada. As etapas do processo de transferência do grafeno sobre o hBN são detalhadas nas figuras 16a e 16b.

Para transferir o grafeno para o hBN é preciso enxergá-lo através de seu substrato e alinhá-lo sobre o hBN. O Si/SiO<sub>2</sub> não é um substrato adequado nesse caso, pois o Si é opaco e impede a passagem de luz. Assim, o grafeno foi esfoliado sobre um substrato transparente e que "solta-se" facilmente após aquecimento. Esse substrato provisório é um polímero, cujo nome é metilmetacrilato (MMA). O filme de MMA é muito fino (espessura de aproximadamente 300 nm) e frágil. Por isso ele foi depositado sobre uma fita adesiva, que por sua vez foi colocada sobre um suporte de silicone (PDMS), que estava apoiado sobre uma lâmina de vidro. Foi necessário utilizar a fita adesiva pois o MMA não adere diretamente ao PDMS. Todos esses materiais são transparentes. O hBN por sua vez foi

esfoliado diretamente sobre o Si/SiO<sub>2</sub>. Na figura 16a são mostradas imagens de microscopia ótica de uma amostra de grafeno bicamada dobrado sobre o MMA e de um floco de hBN sobre o Si/SiO<sub>2</sub>.

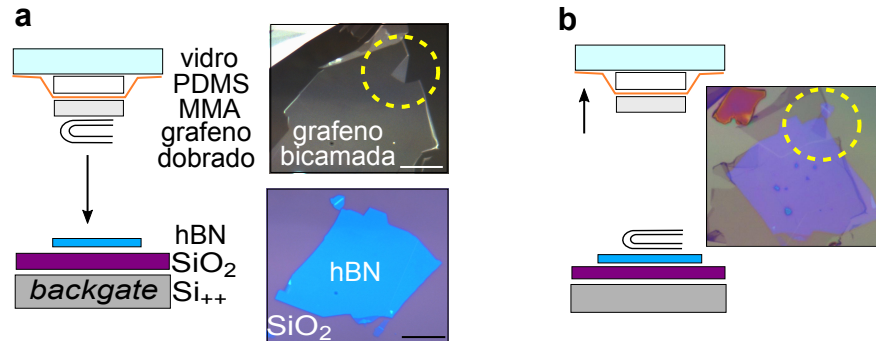


Figura 16 – **a.** Ilustração dos componentes para a transferência do grafeno dobrado sobre o hBN: substrato provisório para o grafeno (vidro+PDMS+fita adesiva+MMA) e o substrato do hBN (Si/SiO<sub>2</sub>), onde o Si é o contato de *backgate*. À direita, imagem de um grafeno bicamada dobrado sobre o substrato provisório e um floco de hBN sobre o SiO<sub>2</sub>. Barra de escala: 10  $\mu\text{m}$ . **b.** Ilustração do substrato provisório sendo retirado e do grafeno dobrado transferido sobre o hBN. À direita, grafeno depositado sobre o hBN. O círculo pontilhado destaca a região do grafeno dobrado.

No sistema de transferência, o grafeno e seu conjunto de suporte foram colocados virados para baixo e o hBN sobre o Si/SiO<sub>2</sub> foi colocado na base metálica, virado para cima. O conjunto grafeno foi alinhado sobre o hBN, utilizando o microscópio ótico e os micromanipuladores. Em seguida, o conjunto foi baixado até que o grafeno encostasse no hBN. A base metálica foi aquecida até o MMA passar pela transição vítrea. Após essa transição, o grafeno "solta-se" do MMA e fica depositado sobre o hBN. O conjunto de suporte (MMA+PDMS+vidro) foi puxado para cima, conforme ilustrado no figura16b. Após essa etapa, a heteroestrutura formada pelo grafeno bicamada dobrado depositado sobre o hBN esta preparada para a confecção do dispositivo.

## A.2 Fabricação dos dispositivos

A litografia eletrônica é um processo de escrita no qual um feixe de elétrons, criado por um microscópio eletrônico, define canais cuja largura pode alcançar a ordem de dezenas de nanômetros. Nesses canais serão construídos os contatos metálicos. Apesar da precisão nanométrica, nesse trabalho foram utilizados canais com aproximadamente 1 micrometro de largura. Aa figura 17a ilustra algumas etapas do processo de litografia utilizadas para a confecção de um dos dispositivos valetrônicos. Para definir a posição e formato dos canais, utilizou-se um processo chamado de sensibilização. Nesse processo, a amostra foi coberta

com o polímero polimetilmetacrilato (PMMA), cuja espessura era de aproximadamente 300 nm. Em seguida, expõe-se ao feixe eletrônico as regiões do PMMA que definem os contatos elétricos. Durante essa exposição, ocorre a quebra das cadeiras poliméricas (sensibilização de polímero). Essas regiões sensibilizadas pelo feixe foram removidas com uma solução (1:3) de água deionizada e álcool isopropílico, que interage apenas com o polímero sensibilizado.

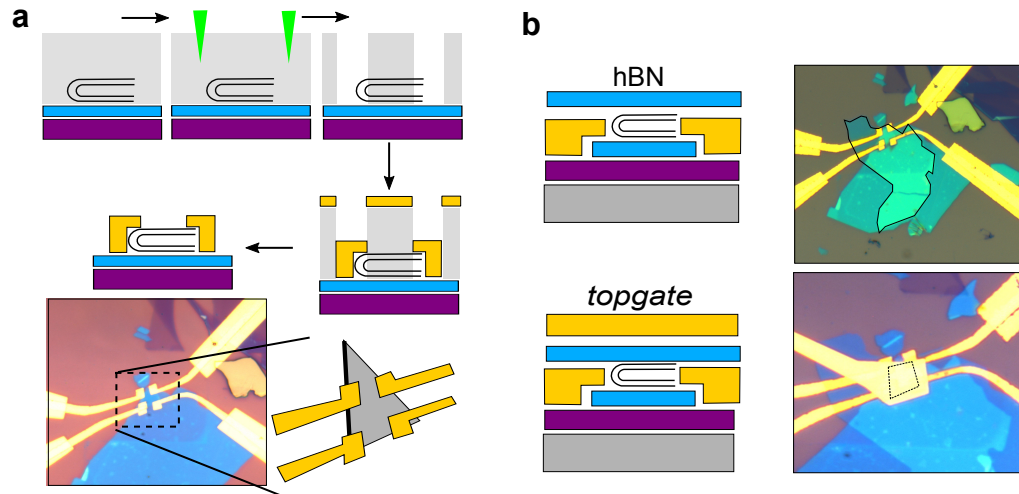


Figura 17 – **a.** Etapas de litografia eletrônica: deposição do polímero PMMA sobre a amostra, exposição ao feixe eletrônico, remoção do PMMA sensibilizado pelo feixe, evaporação metálica de uma liga de cromo e ouro e o *lift off* (retirada do polímero). Abaixo, imagem do dispositivo com os contatos elétricos e um esquema do grafeno dobrado com 4 contatos elétricos. **b.** Ilustração das etapas de finalização do dispositivo: deposição de um floco de hBN cobrindo o dispositivo e fabricação do contato de *topgate*. À direita, imagens dessas duas etapas.

Para criar os contatos metálicos foi necessário evaporar metais sobre os canais. Utilizou-se uma liga de cromo e ouro, na espessura típica de 1\30 nm de Cr\Au, onde o cromo ajudou na aderência do ouro ao SiO<sub>2</sub>. Os metais foram evaporados em uma câmara de evaporação com pressões abaixo de 10<sup>-6</sup> mbar, de modo a evitar deposição de resíduos e oxidação do cromo nos contatos metálicos. Após a evaporação, os metais cobriram tanto os canais quanto o PMMA. O PMMA e os metais sobre ele foram removidos com acetona, num processo chamado de *lift off*. Ao fim do processo de *lift off*, restaram somente os metais dentro dos canais. Os dispositivos eletrônicos projetados nesse trabalho continham 4 contatos metálicos sobre o grafeno. Desses contatos, 2 estavam posicionados sobre a borda curvada e 2 sobre o *bulk*, conforme ilustrado na figura 17a.

As amostras de grafeno bicamada dobrado continham uma parte de grafeno bicamada com a dobra e uma parte do grafeno bicamada que não dobrou. Como a região de interesse é somente a parte dobrada, foi necessário remover o grafeno bicamada que não se dobrou com outra etapa de litografia. Primeiro, definiu-se o formato desejado do grafeno

bicamada dobrado (nesse caso, um quadrado). Em seguida, depositou-se PMMA em toda a amostra. O PMMA ao redor do quadrado foi sensibilizado pelo feixe eletrônico, que foi removido posteriormente com os solventes. Assim, restou somente PMMA sobre o quadrado. A amostra foi então exposta à um plasma de argônio e oxigênio. O plasma "bombardeou" a amostra, quebrando as ligações químicas do grafeno que não estavam cobertas pelo PMMA. Após a exposição ao plasma, removeu-se o PMMA da região protegida. Por fim, restou apenas o grafeno bicamada dobrado, que continha a borda curvada e o *bulk*.

Para finalizar a fabricação do dispositivo criou-se um contato metálico sobre toda a amostra, chamado de *topgate*. Entre o *topgate* e o silício, chamado de *backgate*, foi controlado o campo elétrico perpendicular que atravessa o grafeno. As etapas de fabricação do *topgate* estão ilustradas na figura 17b. Primeiro, utilizou-se o sistema de transferência para depositar um floco de hBN sobre o grafeno. Esse hBN superior protege o grafeno da condução elétrica pelo *topgate* e garante que o *topgate* aplica somente campos elétricos através do grafeno. O *topgate* foi construído por litografia eletrônica. Como o grafeno estava protegido em cima e em baixo pelos flocos de hBN, não foi necessário realizar etapas de limpeza após a litografia. Após essa etapa, o dispositivo estava finalizado e pronto para ser estudado. Nesse trabalho foram construídos dois dispositivos valetrônicos, que foram importantes para garantir a reprodutibilidade dos resultados das medidas elétricas.

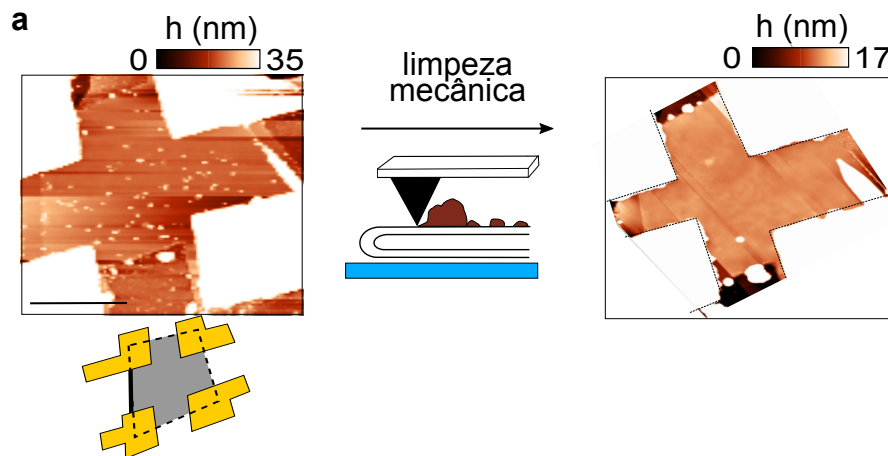


Figura 18 – **a**. Ilustração da limpeza mecânica com um ponta de AFM, mostrando o processo de remoção de pequenos resíduos da superfície do grafeno dobrado. À esquerda, imagem de AFM com resíduos (pontos claros) e à direita, uma imagem de AFM após a remoção dos resíduos. Barra de escala: 1  $\mu\text{m}$ .

Após as etapas de transferência e de litografia e antes de finalizar a fabricação do dispositivo com o *topgate*, restaram muitos resíduos de polímeros e outras contaminações sobre a superfície do grafeno. Para limpar a superfície do grafeno utilizou-se acetona e álcool isopropílico e um processo de limpeza com gases aquecidos (argônio e hidrogênio). Contudo, essas técnicas de limpeza não são eficientes para remover pequenos resíduos.

Assim, utilizou-se para a limpeza da superfície do grafeno um procedimento mais complexo, chamado de limpeza mecânica [114]. Esse processo, utiliza uma ponta de AFM para remover os resíduos menores da superfície do grafeno. O processo é ilustrado na figura 18a. A imagem da amostra à esquerda contém pequenos pontos claros na superfície do grafeno, que são resíduos de polímeros. A ponta de AFM foi colocada próxima da superfície do grafeno, no modo contato, e em seguida ela varreu a superfície. Os resíduos acumularam-se na ponta e foram levados para fora da amostra. A imagem à direita mostra que, após a etapa de limpeza mecânica, restaram poucos resíduos na superfície do grafeno. É importante destacar que esse método é eficaz apenas quando há pequenos resíduos na superfície da amostra.

## ANEXO B – Lista de publicações

Esse anexo contém a lista de trabalhos publicados pelo autor durante o período de realização do seu doutorado.

### **Lista de publicações como autor principal.**

1. MANIA, E.; CADORE, A. R. ; TANIGUCHI, T. ; WATANABE, K. ; CAMPOS, L. C. . Topological valley transport at the curved boundary of a folded bilayer graphene. *Communications Physics*, v. 2, p. 6, 2019.

2. MANIA, E; ALENCAR, A B ; CADORE, A R ; CARVALHO, B R ; WATANABE, K ; TANIGUCHI, T ; NEVES, B R A ; CHACHAM, H ; CAMPOS, L C . Spontaneous doping on high quality talc-graphene-hBN van der Waals heterostructures. *2D Materials*, v. 4, p. 031008, 2017.

### **Lista de publicações como coautor.**

3. CADORE, A.R. ; MANIA, E. ; ALENCAR, A.B. ; REZENDE, N.P. ; DE OLIVEIRA, S. ; WATANABE, K. ; TANIGUCHI, T. ; CHACHAM, H. ; CAMPOS, L.C. ; LACERDA, R.G. . Enhancing the response of NH<sub>3</sub> graphene-sensors by using devices with different graphene-substrate distances. *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*, v. 266, p. 438-446, 2018.

4. BARCELOS, INGRID DAVID ; CADORE, ALISSON RONIERI ; ALENCAR, ANANIAS BORGES ; MAIA, FRANCISCO CARLOS BARBOSA ; MANIA, EDRIAN ; DE OLIVEIRA, RAFAEL FURLAN ; BUFON, CARLOS CÉSAR BOF ; MALACHIAS, ANGELO ; FREITAS, RAUL O. ; MOREIRA, ROBERTO L. ; CHACHAM, HELIO . Infrared fingerprints of natural 2D talc and plasmon-phonon coupling in graphene-talc heterostructures. *ACS Photonics*, v. 5, p. 1912-1918, 2018.

5. CADORE, A. R. ; MANIA, E. ; WATANABE, K. ; TANIGUCHI, T. ; LACERDA, R. G. ; CAMPOS, L. C. . Thermally activated hysteresis in high quality graphene/h-BN devices. *Applied Physics Letters*, v. 108, p. 233101, 2016. Citações:1|2

6. CADORE, A. R. ; MANIA, E. ; DE MORAIS, E. A. ; WATANABE, K. ; TANIGUCHI, T. ; LACERDA, R. G. ; CAMPOS, L. C. . Metal-graphene heterojunction modulation via H<sub>2</sub> interaction. *Applied Physics Letters*, v. 109, p. 033109, 2016.