

**CINTIA LIMA PEREIRA**

**Estudo da Interação do Hidrogênio Molecular com Dispositivo de  
Grafeno e sua Aplicação em Sensores de Gás**

Belo Horizonte

Maio, 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**CINTIA LIMA PEREIRA**

**Estudo da Interação do Hidrogênio Molecular com Dispositivo de Grafeno e sua Aplicação em Sensores de Gás**

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: Rodrigo Gribel Lacerda

Belo Horizonte

Maio, 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P436e Pereira, Cintia Lima.  
Estudo da interação do hidrogênio molecular com dispositivo de grafeno e sua aplicação em sensores Gás / Cintia Lima Pereira. – 2019.  
95f., enc. : il.

Orientador: Rodrigo Gribel Lacerda.  
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.  
Bibliografia: f. 88-95.

1. Sensores de gás. 2. Grafeno. 3. Nanomateriais. I. Título. II. Lacerda, Rodrigo Gribel. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 620.3(043)



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 357ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR Cintia Lima Pereira** orientada pelo professor Rodrigo Gribel Lacerda para obtenção do grau de **DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de concentração Física**. Às 09:00 horas de nove de maio de dois mil e dezenove na sala 4129 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Rodrigo Gribel Lacerda** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Juan Carlos González Pérez** (Departamento de Física/UFMG), **Wagner Nunes Rodrigues** (Departamento de Física/UFMG), **Fernando Lázaro Freire Junior** (Departamento de Física/PUC-Rio) e **Rodrigo Garcia Amorim** (Departamento de Física/UFF) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo a Mestre **Cintia Lima Pereira** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Estudo da Interação de Hidrogênio Molecular com Dispositivo de Grafeno e sua Aplicação em Sensores de Gás**". Às 14:00 horas do mesmo dia, a candidata 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 da candidata.

Belo Horizonte, 09 de Maio de 2019.

Prof. Rodrigo Gribel Lacerda  
Orientador da estudante  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Fernando Lázaro Freire Junior  
Departamento de Física/PUC-Rio

Prof. Juan Carlos González Pérez  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Rodrigo Garcia Amorim  
Departamento de Física/UFF

Prof. Wagner Nunes Rodrigues  
Departamento de Física/UFMG

Candidata

*“O tempo pôs a mão na tua cabeça e ensinou três coisas.*

*Primeiro:*

*Você pode crer em mudanças quando duvida de tudo, quando procura a luz dentro das pilhas, o caroço nas pedras, a causa das coisas, seu sangue bruto.*

*Segundo:*

*Você não pode mudar o mundo conforme o coração. Tua pressa não apressa a história. Melhor que teu heroísmo é tua disciplina na multidão.*

*Terceiro:*

*É preciso trabalhar todo dia, toda madrugada para mudar um pedaço de horta, uma paisagem, um homem. Mas mudam, essa é a verdade”.*

***Mudanças- Domingos Pellegrini Jr.***



# Agradecimentos

Se eu conseguir colocar em palavras a dimensão do tanto que sou grata, esses agradecimentos valerão a pena.

Agradeço imensamente a Deus, por cada segundo da minha vida.

Agradeço a meus Pais, Job e Maria Aparecida, que reconheceram em mim a possibilidade de ser muito mais do que eu mesma fui capaz de acreditar. Vocês que foram sempre para mim exemplos de serenidade, de força, de superação e honestidade. Que eu siga o caminho que vocês me ensinaram: de seriedade e respeito. Obrigada por tudo.

Ao meu irmão Danillo (e melhor amigo) e ao meu irmão Murilo, que sempre acreditaram em mim.

Aos meus avós Paternos (*in memoriam*) que foram os primeiros a me mostrar que o mundo era muito maior que Divino.

Aos meus avós Maternos e ao meu tio Juninho, pelo carinho e apoio incondicional.

Ao meu pequeno sobrinho Murilo Junior, mais uma luz nas nossas vidas.

Gostaria de agradecer individualmente a cada pessoa que me acompanhou desde Divino, passando por Carangola, com larga temporada em Viçosa e por fim Belo Horizonte. Cada lugar, cada fase, foi fundamental para que me tornasse a pessoa que sou hoje.

Quero agradecer também a Natália Doidinha Rezende, que já se tornou parte da minha família depois de 11 anos de convivência, brigas e conselhos. Que Deus nos reserve muitos encontros por aí Natty.

Quero agradecer também ao professor Rodrigo Gribel, pela orientação nesses anos de doutorado. Também a cada membro do laboratório de nanomateriais da UFMG: Gustavo, Edrian, Andreij, Leonel, Igor, Paulo, Tiago Tilelê, Thiago, Eliel, Vinícius (Ornelas), Sérgio, Ana, Alisson e Ingrid. Em especial ao Alisson pelas discussões, dicas e importante ajuda com o texto do artigo, ao Vinícius pelos reparos nos equipamentos de medida que foram de grande ajuda e Eliel pela ajuda com as medidas de espectroscopia Raman. Obrigada pelo período de convivência e cervejas no Jaeh, desejo a todos muito sucesso e sentirei saudades.

Agradeço também a turma de Viçosa, em especial a Viviane (Vivis), companheira de todas as horas, e Luana. As duas que quase enlouqueceram com meus dramas na sala da pós.

Agradeço a Juliana Assunção, Isadora Maria e Andreina por terem tido a paciência de dividir um lar comigo, cada uma em um determinado período de tempo. Obrigada pela companhia, pela amizade e carinho de vocês!

A todos os amigos que fiz na UFMG e Belo Horizonte, obrigada por tornar esse período, que por vezes foi tão difícil, muito mais leve.

Aos professores Leonardo Campos e Hélio Chacham, pela contribuição valorosa nas discussões dos resultados obtidos. Ao professor Edmar Soares pelo auxílio na caracterização das amostras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A todo o corpo docente e funcionários do departamento de Física da UFMG, meu muito obrigada.

Por fim, agradeço à UFMG e aos órgãos que financiaram o projeto: CNPq, Capes, Fapemig, além do Programa de Pós-Graduação em Física.



# Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar a interação do hidrogênio molecular ( $H_2$ ) com transistores de efeito de campo de grafeno. Demonstramos que o  $H_2$  dopa localmente o grafeno nas proximidades da heterojunção formada por grafeno-contato. Além disso, esta interação é fortemente dependente das características da interface metal-grafeno. Ao investigar diferentes tipos de contatos metálicos, sendo estes Au, Au/Cr, Au/TiOx e Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observa-se que eles podem estar tanto fortemente quanto fracamente acoplados ao grafeno eletrostaticamente. Deste modo, para contatos fortemente acoplados ao grafeno, a exposição ao  $H_2$  gera uma inversão na assimetria das curvas de resistência em função do potencial de porta. Esta assimetria nas curvas é observada para todos os casos estudados na ausência de  $H_2$  em que os contatos metálicos estão projetados sobre o grafeno na geometria invasiva. Sua origem vem da dopagem local gerada pela diferença entre as funções trabalho do grafeno e contato, somada a dopagem eletrostática gerada pela aplicação do potencial de porta. O hidrogênio molecular, neste caso, modula a junção p-n formada na interface, que causa a inversão da assimetria observada. Contudo, para contatos fracamente acoplados ao grafeno, a exposição ao hidrogênio se manifesta com a formação de um segundo ponto de neutralidade de cargas. Propusemos neste trabalho que este fenômeno acontece devido ao desacoplamento entre as funções trabalho do grafeno e contatos metálicos, de tal modo que a densidade de portadores tanto na região do canal de condução quanto na região dos contatos metálicos pode ser modulada pela aplicação do potencial de porta, gerando os dois pontos de neutralidade. Estudamos a relação desse fenômeno com a geometria do dispositivo, com a concentração de hidrogênio e temperatura de exposição. Os resultados mostram uma dopagem completamente reversível induzida pelo gás em todas as condições de interface estudadas. Esse comportamento aponta uma forma controlada de criar uma junção p-n em grafeno, que gera uma variação significativa de resistência, explorada no desenvolvimento de sensores de hidrogênio com alto desempenho.

**Palavras-chave:** Grafeno, Hidrogênio molecular, Transistores

# Abstract

This work aims to study the interaction of molecular hydrogen with graphene field effect transistors. We show that  $H_2$  generates a local doping in graphene in the vicinity of the heterojunction formed by graphene-contact. Moreover, this interaction is strongly dependent on the characteristics of the metal-graphene interface. When investigating different types of metal contacts, being these Au, Au / Cr, Au /  $TiO_x$  and Au /  $Cr_2O_3$ , it is observed that they can be both strongly and weakly coupled to electrostatically graphene. Thus, for contacts strongly coupled to graphene, the exposure to hydrogen generates an inversion in the asymmetry of the resistance curves as a function of the gate voltage. The asymmetry in the curves in the absence of  $H_2$  is observed for all cases studied in which the contacts are projected on graphene in the invasive geometry. Its origin comes from the local doping generated by the difference between the work functions of the graphene and contact, in addition to the electrostatic doping generated by the application of the gate voltage. The hydrogen, in this case, acts modulating the pn junction formed at the interface, causing the inversion of the observed asymmetry. While for contacts weakly coupled to graphene, exposure to hydrogen manifests itself with the formation of a second charge neutrality point. We propose in this work that this phenomenon happens due to the decoupling between the work functions of graphene and metallic contacts, such that the carrier density in both the conduction channel region and the region of the metal contacts can be modulated by applying the gate potential, generating the two charge neutrality points. We studied the relationship of this phenomenon with the geometry of the device, also with the hydrogen concentration and exposure temperature. The results indicate a completely reversible gas induced doping under all interfaces conditions under study. This behavior indicating a controlled way of creating a p-n junction in graphene, generating a significant variation of resistance that will be explored in the development of high-performance hydrogen sensors.

**Keywords:** Graphene, Hydrogen, Transistor

## Sumário

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>4</b>
<b>SENSORES DE HIDROGÊNIO</b> .....	<b>4</b>
1.1-VISÃO GERAL SOBRE SENSORES DE HIDROGÊNIO.....	4
1.2- SENSORES DE HIDROGÊNIO BASEADOS EM GRAFENO.....	7
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>9</b>
<b>PROPRIEDADES DO GRAFENO</b> .....	<b>9</b>
2.1.GRAFENO.....	9
2.2- TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO DE GRAFENO .....	13
2.3-DENSIDADE DE PORTADORES DE CARGA NO GRAFENO .....	14
2.4- DOPAGEM EXTRÍNSICA DO GRAFENO.....	17
2.5-TRANSPORTE ELÉTRICO EM DISPOSITIVOS DE GRAFENO .....	18
2.5.1- TRANSPORTE DIFUSIVO DE BOLTZMANN.....	18
2.5.2- INFLUÊNCIA DOS CONTATOS METÁLICOS EM GFETs.....	21
2.5.3- CARACTERÍSTICAS DA DOPAGEM LOCAL GERADA PELO CONTATO NO GRAFENO .....	23
2.5.4- “ <i>CHARGE-DENSITY PINNING</i> ” NO GRAFENO .....	25
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>28</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>28</b>
3.1- CONFECCÃO DOS GFETs.....	28
3.2- CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS GFETs.....	33
3.3-SISTEMA DE FORNO E GASES .....	35
3.4- CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE CROMO FORMADO POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA .....	37
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>39</b>
<b>DOPAGEM REVERSÍVEL CAUSADA PELA INTERAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO DE GRAFENO.....</b>	<b>39</b>

4.1- INFLUÊNCIA DOS CONTATOS METÁLICOS NA INTERAÇÃO COM HIDROGÊNIO EM DISPOSITIVOS DE GRAFENO .....	40
4.2- $I_{SD} \times V_{SD}$ PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE INTERFACE METAL-GRAFENO .....	45
4.3- HISTERESE EM GFETs QUANDO EXPOSTOS AO $H_2$ .....	49
4.4- INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DOS CONTATOS METÁLICOS NA FORMAÇÃO DO DUPLO-CNP ..	51
4.5. DETERMINAÇÃO DO TIPO DE DOPAGEM GERADA PARA GFETs COM CONTATOS METÁLICOS DE $Au/Cr_2O_3$ .....	58
4.6- FORMAÇÃO DO SEGUNDO PONTO DE NEUTRALIDADE EM FUNÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO AMBIENTE .....	60
4.7- ESTUDO DE DIFERENTES ESPESSURAS DE $Cr_2O_3$ : FORMAÇÃO ESPONTÂNEA DE DUPLO CNP .....	63
4.8- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES PARCIAIS .....	66
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>71</b>
<b>SENSORES DE HIDROGÊNIO BASEADOS EM DISPOSITIVOS DE GRAFENO ...</b>	<b>71</b>
5.1. ESTUDO DA SENSIBILIDADE DOS DISPOSITIVOS DE GRAFENO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE $H_2$ .....	72
5.2-DETECÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA DIFERENTES CARACTERÍSTICAS DOS CONTATOS METÁLICOS .....	75
5.3- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES PARCIAIS .....	85
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>88</b>

# Introdução

A miniaturização de dispositivos, fomentada pelo desenvolvimento nos setores da microeletrônica e nanomateriais levaram a elevados avanços científicos e tecnológicos. Os materiais bidimensionais entram como matérias-primas fundamentais para desenvolvimento desses dispositivos. O grafeno, que também pertence a esse grupo de materiais, vem sendo amplamente estudado devido a suas interessantes propriedades, como alta condutividade térmica [1], alta rigidez mecânica [2] além de propriedades eletrônicas singulares, que serão exploradas neste trabalho.

Dentre as propriedades eletrônicas do grafeno, a capacidade de controlar e modular as características do transporte elétrico, denominada condução ambipolar do grafeno, desperta atenção para a área de fabricação de dispositivos eletrônicos. Uma configuração de dispositivos que explora essa propriedade consiste na fabricação de transistores de efeito de campo de grafeno (GFET-*Graphene Field Effect Transistor*). Esse tipo de dispositivo tem se mostrado muito promissor quando aplicado em transistores de alta frequência [3,4], sensores biológicos e químicos [5,6] incluindo dentre esses, sensores de gases [7–9], além de aplicações em optoeletrônica [10–13]. Nesse contexto, visando aperfeiçoar esses dispositivos e compreender sua natureza, a indústria microeletrônica já reconhece a importância de estudar o transporte elétrico na interface entre o canal de condução e os contatos metálicos em dispositivos de grafeno [14–16].

Somada às propriedades do transporte elétrico do grafeno, a aplicabilidade deste material na área de sensores é motivada também pela sua elevada razão área-volume, favorecendo a adsorção de moléculas em sua superfície. Apesar da grande pesquisa no campo de sensores de gás, em se tratando especificamente da detecção do hidrogênio, os trabalhos que envolvem grafeno geralmente estão associados a deposição de nanopartículas em sua superfície, sejam elas de metais nobres como Pd e Pt [17,18], metais que já são amplamente

explorados na detecção do H<sub>2</sub> na indústria, ou óxidos metálicos [9,19], que também apresentam alta sensibilidade ao gás.

Há um grande interesse, do ponto de vista da aplicação industrial do gás, no desenvolvimento de sensores de hidrogênio, dado a particularidade da molécula desse gás, como baixa densidade (0,0899 kg/m<sup>3</sup>) e alto coeficiente de difusão (0,61 cm<sup>2</sup>/s) [20]. Atualmente, o H<sub>2</sub> vem sendo amplamente utilizado em diversas áreas da indústria, desde a indústria petrolífera até sua aplicação como fonte de energia renovável [21,22]. A utilização do hidrogênio, porém, requer um amplo cuidado, exatamente por ser um gás extremamente volátil e apresentar elevado poder de combustão [23]. Essas características, combinadas ao fato do hidrogênio ser indetectável aos sentidos humanos, aumentam a importância do desenvolvimento de sensores cada vez mais eficientes.

O grafeno propriamente dito, por sua vez, não é capaz de detectar este gás, entretanto, estudos recentes desenvolvidos no Laboratório de Nanomateriais da UFMG mostraram que a interação do hidrogênio com dispositivos de grafeno é capaz de gerar significativa modificação nas características do transporte elétrico desses dispositivos [24]. Um importante e determinante fator na interação grafeno-hidrogênio é a relevância do papel da interface metal-grafeno na detecção do gás, o que motivou um estudo mais aprofundado dos fenômenos de interface que envolvem a interação do hidrogênio com os dispositivos de grafeno.

O trabalho desenvolvido nesta Tese apresenta um estudo do mecanismo de interface entre o contato metálico e o grafeno na interação com hidrogênio molecular, explorando diferentes características de contatos metálicos e geometrias do dispositivo. O objetivo é estudar as propriedades elétricas dos transistores de efeito de campo de grafeno, com variados parâmetros de interface metal-grafeno, inseridos em atmosfera que contém H<sub>2</sub>. Curiosamente, observaremos no decorrer do trabalho que a resposta ao hidrogênio é fortemente influenciada pela interação entre grafeno-contato metálico. Além da modulação da junção p-n, que gera uma inversão nas assimetrias das curvas de transferência observada por Cadore e outros [24], a utilização de contatos metálicos com fina camada de óxido de cromo mostra um desacoplamento da função trabalho entre metal e grafeno gerando a formação de dois pontos de neutralidade de carga, além de uma considerável transferência global de cargas, que ocorre para todos os dispositivos estudados. Mostraremos que todos os efeitos de dopagem são completamente reversíveis, fato respaldado pela caracterização elétrica dos dispositivos antes e depois da exposição ao gás. E finalmente, que a formação do segundo ponto de neutralidade fornece aos dispositivos de grafeno alta sensibilidade ao hidrogênio, somada à capacidade de

---

operação em condições de temperatura ambiente, além da capacidade de detectar uma ampla faixa de concentração do gás (de 0.5 a 100% de H<sub>2</sub>). Quando combinadas as características de alta sensibilidade e capacidade de detecção, pode-se notar a promissora aplicação deste dispositivo na detecção do hidrogênio.

A tese está organizada em 6 capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma revisão a respeito de sensores de hidrogênio e sensores a base de grafeno de H<sub>2</sub>, destinada a contextualizar sobre as pesquisas realizadas nesta área, inclusive na atualidade. O segundo capítulo está destinado a introduzir propriedades importantes do grafeno, como características básicas, estruturais e propriedades do transporte elétrico. O capítulo 3 descreve as técnicas experimentais usadas para confecção dos dispositivos e caracterização elétrica. Os capítulos que se seguem a partir do capítulo 3 apresentam os resultados obtidos e discussões. O capítulo 4 mostra os resultados e discussões a respeito da influência dos contatos metálicos na detecção do hidrogênio. O capítulo 5 traz um estudo da engenharia de dispositivos desenvolvida visando aperfeiçoar as características de sensoriamento dos transistores de efeito de campo de grafeno. As considerações finais e perspectivas estão no capítulo 6, seguido das referências bibliográficas.

# Capítulo 1

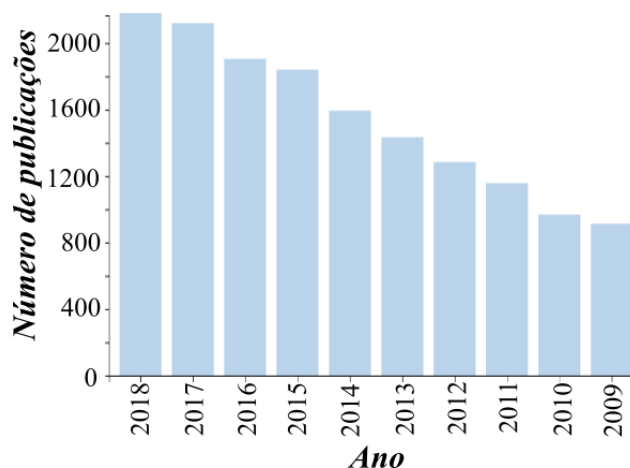
## Sensores de Hidrogênio

Este capítulo apresenta uma breve revisão teórica dos tipos de sensores de hidrogênio já estudados, além de contextualizar e motivar uma das vertentes deste trabalho: a aplicação dos dispositivos de grafeno no sensoriamento de hidrogênio. A seção 1.1 traz uma descrição sucinta e uma comparação entre os tipos de sensores, mostrando suas limitações, vantagens e principais características. A seção 1.2 descreve uma breve apresentação acerca de sensores de hidrogênio baseados em dispositivos de grafeno.

### 1.1-Visão Geral sobre Sensores de Hidrogênio

Atualmente o hidrogênio vem sendo amplamente utilizado na indústria, como por exemplo, na síntese de amônia e metanol, hidratação de hidrocarbonetos ou desulfurização de produtos de petróleo [20,21,25]. Esse gás, apesar de promissor até mesmo como fonte alternativa de combustível, requer um amplo cuidado na sua utilização [23,25]. O hidrogênio é extremamente volátil, com massa específica aproximadamente 14 vezes menor que a do ar ( $0,0899 \text{ kg/m}^3$ ), possui alto coeficiente de difusão ( $0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) e alto poder de combustão [20]. Essas características, combinadas ao fato de o hidrogênio ser indetectável aos sentidos humanos, aumentam a importância do desenvolvimento de sensores cada vez mais eficientes. Motivadas pelas demandas geradas devido a aplicação industrial do hidrogênio, as pesquisas em sensores têm tido expressivo aumento nos últimos anos. O gráfico da figura 1.1 retrata este crescimento no âmbito científico, e conseqüentemente, o aumento do número de publicações sobre sensores de hidrogênio nos últimos 10 anos.





**Figura 1.1.** Gráfico de número de publicações por ano. Tema da pesquisa: “Hydrogen sensors”. Fonte: Periódicos CAPES, base de dados: Web of Science.

A maior parte das pesquisas nesse campo visam explorar óxidos metálicos, paládio e platina como matéria prima para o desenvolvimento dos sensores de  $H_2$ , atualmente, presentes em quase todos os tipos de sensores comerciais produzidos [20]. Sensores desenvolvidos a base de óxidos metálicos depositados em uma cerâmica porosa, em geral, podem detectar hidrogênio a partir da mudança na sua condutividade ou resistência [26,27]. A questão que pode ser um limitante para aplicação desse sensor é seu funcionamento em altas temperaturas (em torno de  $400^\circ C$ ) [25], portanto, alguns modelos são revestidos por uma bobina aquecida, capaz de manter o elemento sensor a temperatura elevada, tornando possível sua aplicação em diferentes meios. É muito comum também a utilização de oxigênio como elemento catalisador da reação de quebra da molécula de  $H_2$  [20].

Dentre os muitos métodos de detectar  $H_2$ , os sensores eletroquímicos têm se mostrado bastante eficazes, ou seja, apresentam alta sensibilidade ao gás, além de possuírem relativo baixo custo. Nesse caso, o gás reage eletroquimicamente com o eletrólito (que também pode ser composto de algum metal oxidado como elemento sensor) liberando elétrons. A corrente gerada pode ser medida entre os eletrodos de trabalho e o contra-eletrodo, enquanto a diferença de potencial é monitorada com relação a um terceiro eletrodo, denominado eletrodo de referência (que deve ser inerte ao hidrogênio) [26]. Apesar de ser um dispositivo portátil, simples e apresentar boa resposta ao gás, o tempo de vida deste tipo de sensor oscila em torno de 2 anos, pois esse tipo de sensor está geralmente sujeito a envenenamento (mudanças permanentes por adsorção de moléculas na superfície do elemento sensor). Assim como acontece para sensores a base de óxidos metálicos, os sensores eletroquímicos não apresentam

seletividade ao hidrogênio e também é sensível a mudanças de temperatura no meio o qual está inserido [27].

Como mencionado anteriormente, assim como óxidos metálicos, também paládio e platina são comumente usados como elemento sensor. A detecção por meio desses materiais ocorre quando o hidrogênio atômico é incorporado à rede de Pd e Pt [28–30]. Esse fenômeno produz uma mudança estrutural, causando um aumento da massa do filme do metal, afetando sua frequência de ressonância. Os tipos de sensores que exploram essa característica são os sensores de onda acústica (*Acoustic Wave Sensor- AWS*) ou sensores de microbalança (*Quartz Crystal Microbalance Sensor- QMC*) [27]. Outro tipo muito comum à base de metais nobres são os sensores que utilizam a mudança na condutividade destes metais sob efeito do H<sub>2</sub>, na forma de transistores de efeito de campo, por exemplo. Um efeito peculiar causado pela exposição ao hidrogênio em filmes de Pd é a transição permanente da fase metálica deste material, convertendo-a da fase  $\alpha$  (fase condutora) para a fase  $\beta$  (com baixa condutividade) [29]. Dado as características da interação entre H<sub>2</sub> e os metais Pd e Pt, é possível concluir que esses metais apresentam excelente sensibilidade ao gás. Trabalhos reportam, contudo, que não são sensores seletivos, além do mais, as mudanças sofridas nos filmes de Pd e Pt sob exposição ao H<sub>2</sub> são abruptas e irreversíveis; tanto estruturais, devido a intercalação de H<sub>2</sub> à estrutura desses metais, quanto em suas propriedades elétricas; tornando sua aplicação limitada a baixas concentrações [20,29].

Há também sensores que se baseiam na catálise do hidrogênio. Neste caso, reações de combustão entre hidrogênio e oxigênio liberam calor, detectado por uma superfície sensível ao H<sub>2</sub>. Este tipo de sensor possui um bom tempo de resposta (da ordem de segundos), e consegue atuar desde baixas concentrações de hidrogênio até concentrações mais elevadas. Porém, além do hidrogênio, o sensor pode responder à presença de hidrocarbonetos, de modo que sua seletividade não é garantida [25].

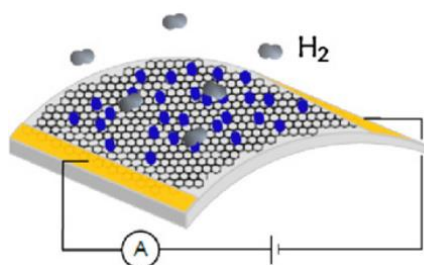
Dentre os sensores comerciais, os que mais se destacam são os sensores de cromatografia gasosa e os de espectroscopia de massa [25]. Os dois tipos mencionados acima são frequentemente utilizados na indústria devido a elevada sensibilidade destes sensores, contudo, são equipamentos de grande porte e elaborados, que requerem constante manutenção, o que gera alto custo.

Analisando os problemas dos sensores apresentados acima, pode-se concluir que há um grande interesse no desenvolvimento de um tipo de sensor portátil, que consiga detectar o gás em uma larga escala de temperatura, que seja seletivo e estável na presença de H<sub>2</sub> (que possa

operar durante longos períodos de tempo), além de ser livre de envenenamento (contaminação permanente) e que não necessite de  $O_2$  como elemento catalisador.

## 1.2- Sensores de Hidrogênio baseados em Grafeno

Alguns trabalhos apresentam resultados promissores ao aplicar grafeno como material base para o desenvolvimento de sensores de  $H_2$  [7,24,31–35]. Como mencionado anteriormente, as propriedades elétricas e a elevada razão entre área e volume do grafeno impulsionaram as pesquisas voltadas para aplicação em sensores de gás. Dispositivos de grafeno revestidos com um filme fino de paládio (Pd) demonstram elevada capacidade de detecção ao hidrogênio. Neste caso, contudo, o elemento sensor é o paládio. O hidrogênio adsorve na estrutura do metal e sofre dissociação, responsável por doar elétrons para o grafeno. Essa reação gera uma significativa diminuição na resistência dos dispositivos, que pode ser calibrada na presença do hidrogênio [36,37]. Neste caso, o grafeno atua como potencializador, e não diretamente como responsável pela detecção do hidrogênio, assim como ocorre nos sensores de ondas acústicas desenvolvidos com nanocompósitos de grafeno-paládio [7]. Do mesmo modo, há trabalhos na literatura utilizando nanopartículas de Pt [17,33,38]. Os autores argumentam que a elevada área superficial do grafeno, somada a capacidade de detectar hidrogênio das nanopartículas (neste caso, via catálise do  $H_2$ ) potencializam a sensibilidade do dispositivo [19]. Além da sua elevada razão entre área e volume, o grafeno apresenta propriedades mecânicas interessantes, como elevado módulo de Young. Essa característica confere ao grafeno alta rigidez mecânica e maleabilidade. Sendo assim, é possível utilizá-lo como matéria prima para desenvolvimento de sensores flexíveis, como mostra a figura 1.2 abaixo [39]:



**Figura 1.2.** Esquema de um dispositivo de grafeno recoberto com nanopartículas de Pd exposto ao  $H_2$ . Extraído de [39].

A combinação do grafeno com nanopartículas de óxido metálico (como ZnO [19] ou  $SnO_2$  [9]) também pode ser uma estratégia para fabricação de sensores com alta sensibilidade

ao H<sub>2</sub>. De modo análogo ao que ocorre com nanopartículas de Pd ou Pt, o grafeno atua apenas como um facilitador na transferência de elétrons advindos da reação eletroquímica entre o óxido e o gás [9].

Recentemente, alguns trabalhos relatam um efeito de dopagem causado pelo hidrogênio em dispositivos de grafeno [24,35]. Cadore e outros [24], observaram que o hidrogênio não adsorve na superfície do grafeno, e que a detecção do hidrogênio se dá a partir de um fenômeno completamente reversível que ocorre na interface metal-grafeno, que será descrito em detalhes no decorrer do texto. Algumas questões, visando a aplicação destes dispositivos na detecção do hidrogênio, devem ser levadas em conta: apesar da robusta variação nas propriedades elétricas do grafeno quando exposto ao hidrogênio, o tempo de resposta ao gás, mesmo a elevadas temperaturas (200°C), é relativamente alto (10 min) [24]. Do mesmo modo que a dessorção do gás (período necessário para total reversibilidade do sistema) também ocorre lentamente, com tempos da ordem de horas.

Apesar das limitações apresentadas, é preciso ressaltar alguns pontos importantes no aperfeiçoamento dos sensores de hidrogênio a base de grafeno. Os dispositivos de grafeno apresentam vantagens com relação a uma gama de sensores de hidrogênio, exatamente por não necessitar de nenhum elemento que favoreça a catalise do H<sub>2</sub> (como por exemplo, o O<sub>2</sub>). Outra importante característica é a pequena possibilidade de envenenamento do dispositivo. Além do mais, o dispositivo é pequeno, de fácil implementação, e de relativo baixo custo, quando fabricado utilizando grafeno obtido por meio da técnica de deposição química na fase vapor (CVD-Chemical Vapor Deposition), que possibilita a obtenção de grafeno em áreas da ordem de centímetros. O que torna possível a implementação de um protótipo que possa ser fabricado em escala comercial. Além do mais, o dispositivo apresenta potencial aplicação em regiões de baixas temperaturas (< 200°C). Este projeto, portanto, propõe o desenvolvimento de um sensor de H<sub>2</sub>, de alta seletividade e sensibilidade (com capacidade de detectar concentrações de 0.5 a 100% de H<sub>2</sub>) e também com tempo de resposta satisfatório (<1min).

# Capítulo 2

## Propriedades do Grafeno

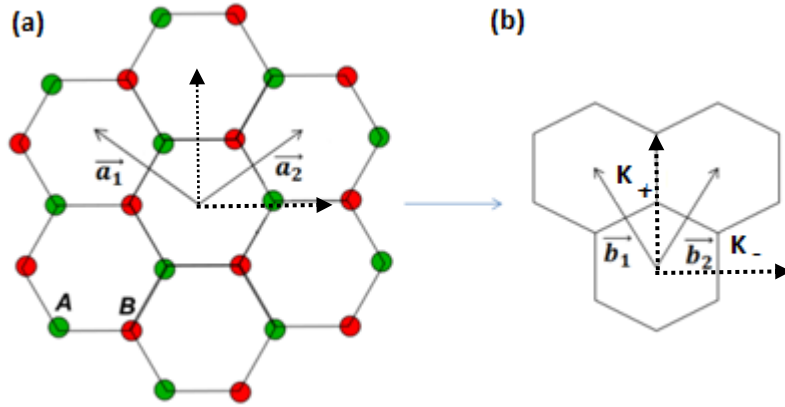
O presente capítulo traz uma revisão acerca das propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno. Um estudo das propriedades gerais do grafeno faz-se necessário para melhor compreensão dos resultados apresentados nos capítulos que se seguem. A primeira parte descreve as características estruturais deste material, já a segunda parte do mesmo capítulo está voltada para as propriedades do transporte elétrico em transistores de efeito de campo de grafeno, além de uma revisão sobre as influências dos contatos metálicos nesses dispositivos.

### 2.1. Grafeno

Grafeno consiste em uma estrutura bidimensional (2D) composta por átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal, semelhante a um favo de mel [40–42]. Portanto, cada átomo de carbono possui três vizinhos e quatro elétrons na camada de valência [43]. Nessa configuração, três dos elétrons estão ligados covalentemente, onde cada elétron se liga ao vizinho formando um ângulo de  $120^\circ$  entre as ligações entre carbonos. Essas ligações são do tipo  $\sigma$ , que ocorrem entre os orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$ . Este tipo de configuração é responsável pela estrutura trigonal planar do grafeno, com hibridização  $sp^2$  [43,44]. A forma com que são dispostos os átomos de carbono gera uma estrutura com espessura monoatômica, como dito anteriormente, semelhante a um favo de mel. Esse tipo de ligação confere ao grafeno uma de suas importantes características: sua rigidez mecânica. Como mencionado anteriormente, o carbono apresenta quatro elétrons na camada de valência, três deles formam a estrutura trigonal

planar, já o quarto elétron, no orbital  $p_z$ , fora do plano atômico, está fracamente ligado aos demais, formando uma ligação covalente que permite o movimento desse elétron pela rede cristalina do grafeno, denominada ligação  $\pi$ . Esses elétrons delocalizados irão desempenhar um papel de maior importância nas propriedades eletrônicas do grafeno [43,44].

A estrutura hexagonal do grafeno não é uma rede de Bravais, contudo, a rede cristalina do grafeno pode ser descrita tratando-a como uma rede triangular com dois átomos na base, como mostra a figura 2.1(a) [45,46].



**Figura 2.1.** Estrutura Hexagonal do grafeno. (a) Representação das subredes do grafeno e os átomos A e B que formam a base. (b) Rede recíproca da rede mostrada em (a), destacados os pontos de alta simetria  $K_+$  e  $K_-$  e os vetores da rede recíproca.

Os vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  representados na figura 2.1 são definidos como:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{-\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right); \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad (2.1)$$

onde o módulo dos vetores unitários e o parâmetro  $a$  possuem a seguinte relação com a distância entre os átomos mais próximos ( $a_{cc}$ ) dada pela equação 2.2:

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{cc} = 2,46\text{Å}. \quad (2.2)$$

Por sua vez, a relação entre os vetores da rede direta com a rede recíproca é dada por  $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$ . Desse modo, pode-se construir os vetores unitários da rede recíproca, que são dados por:

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{-2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right); \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right). \quad (2.3)$$

A partir dos vetores descritos na equação 2.3 pode-se construir a rede recíproca do grafeno, conforme mostrado na figura 2.1(b), onde também estão representados os pontos de simetria  $K_+$  e  $K_-$  [43].

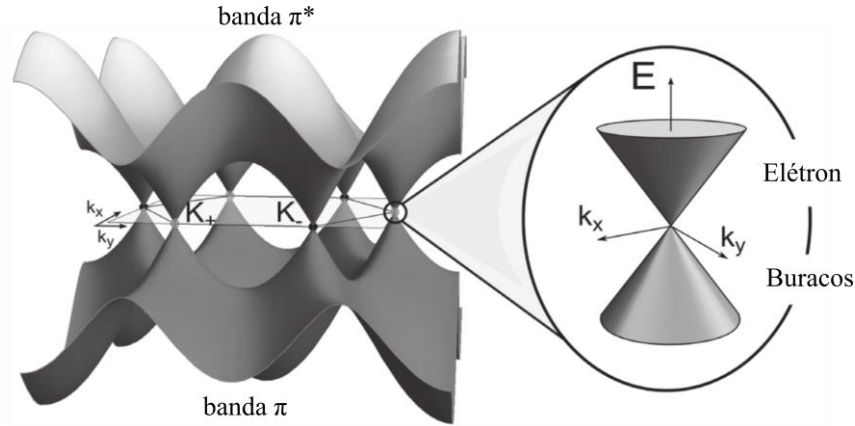
O método comumente usado para calcular a dispersão de energia do grafeno é o *tight binding* [47]. Esse método utiliza o teorema de Bloch para escrever a função de onda dos elétrons como uma combinação linear dos orbitais  $p_z$  [45]. Além disso, utiliza a aproximação para primeiros vizinhos, na qual o elétron ligado a um átomo no orbital  $p_z$  interage apenas com seus vizinhos mais próximos [47], aproximação válida devido ao decrescimento exponencial das funções de onda dos elétrons [45,47]. A equação 2.4 mostra a dispersão de energia obtida pelo método descrito anteriormente:

$$E(k) = \frac{\mathcal{E}_{2p} \pm t\omega(k)}{1 \pm s\omega(k)}, \quad (2.4)$$

onde  $\mathcal{E}_{2p}$  é a energia do elétron que ocupa o nível de energia  $2p$ . Os parâmetros obtidos pelo método *Tight Binding*  $t$  e  $s$  são as integrais de transferência e *overlap* (superposição) respectivamente [47]. Enquanto  $\omega(\vec{k})$  expressa a dependência da energia com o vetor de onda  $\vec{k}$ , dado por:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (2.5)$$

Note que a equação 2.4 para energia apresenta duas soluções: i- tomando o sinal positivo no numerador e denominador da equação, neste caso, os valores da energia representarão a banda de condução do grafeno (banda  $\pi^*$ ), enquanto que ii- tomando o sinal negativo, os valores de energia obtidos estão relacionados a banda de valência (bandas  $\pi$ ). A figura 2.2 mostra a curva de dispersão de energia, onde é possível observar os pontos em que as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  se tocam [44]. Estes pontos de alta simetria  $K_+$  e  $K_-$  são denominados pontos de Dirac, também conhecidos como ponto de neutralidade de cargas (*charge neutrality point*- CNP) [42]. Como as bandas se tocam nestes pontos, o grafeno é considerado um semicondutor de *gap* nulo.



**Figura 2.2:** Espectro de energia do grafeno, em detalhes a região próxima ao ponto de Dirac e os pontos de alta simetria do grafeno. Adaptada de [48].

Expandindo a expressão para dispersão de energia dada pela equação 2.4 nas proximidades do nível de Fermi obtêm-se uma relação linear da energia em função do vetor de onda  $k$ . A linearidade da dispersão de energia em função do vetor de onda se assemelha ao caso de uma partícula relativística de massa nula, onde, a velocidade da luz neste caso é substituída pela velocidade de Fermi  $v_F = 1 \times 10^6 m/s$ , o momento é dado por  $k$  e  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  ( $\hbar/2\pi$ ) [49]:

$$E = \pm \hbar k v_F. \tag{2.6}$$

Portanto, a partir da dispersão de energia dada pela equação 2.6, pode-se tratar o problema nas proximidades do nível de Fermi, como o de uma partícula relativística. O hamiltoniano que descreve este problema é dado por uma matriz dois por dois, que pode ser escrito como [43]:

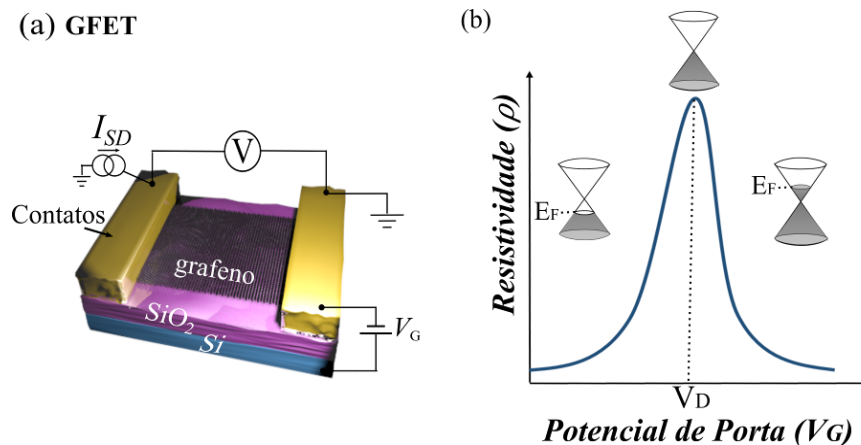
$$H = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}, \tag{2.7}$$

sendo  $\vec{\sigma}$  as matrizes de Pauli ( $\vec{\sigma} \equiv \vec{\sigma}_x + \vec{\sigma}_y$ ). Nesse caso, para a rede hexagonal do grafeno, as autofunções são descritas por duas componentes. Para o grafeno, essas componentes não estão efetivamente ligadas ao spin, como no caso da partícula relativística. Cada componente da função de onda obtida solucionando a equação de autovalor está ligada a uma das duas subredes do grafeno. Assim, podemos associar aos portadores de carga um “pseudo-spin”, definido por  $\sigma$  [49].



## 2.2- Transistores de Efeito de Campo de Grafeno

As diversas aplicações do grafeno estão intrinsicamente relacionadas com suas propriedades elétricas. A habilidade de modular e controlar as propriedades eletrônicas do grafeno em diferentes meios tornou-se uma característica importante do ponto de vista da aplicação comercial desse material [3,43,50,51]. A condução ambipolar, que também é uma importante propriedade elétrica do grafeno que será explicada em mais detalhes a seguir, é explorada quando confeccionados os dispositivos de grafeno na forma de transistores de efeito de campo (GFET-*Graphene Field Effect Transistor*). Nesta configuração, podemos tomar como exemplo o grafeno depositado sobre Si altamente dopado do tipo-p recoberto com 300 nm de SiO<sub>2</sub>, substrato usado neste trabalho para confecção dos GFETs. Dois terminais são confeccionados sobre o grafeno (a metodologia mais detalhada da preparação dos dispositivos será apresentada no capítulo 3), onde a corrente é aplicada. Estes terminais recebem o nome de fonte (*source*) e dreno (*drain*). A corrente aplicada nesta configuração poderá ser modulada por meio de um campo elétrico criado a partir da tensão de porta (*back gate voltage*)  $V_G$ , aplicado no Si, indicado na figura 2.3(a). A mesma figura mostra um esquema de um GFET e o esquema de uma curva de resistividade em função do potencial de porta obtida para dispositivos de grafeno na configuração estudada.



**Figura 2.3.** (a) Esquema de um transistor de efeito de campo de grafeno, usando como substrato Si/SiO<sub>2</sub>. (Imagem cedida por: Andreij Gadelha) (b) Representação de uma curva de resistividade ( $\rho$ ) em função do potencial de porta ( $V_G$ ). Em destaque os diagramas de energia mostrando a modulação do nível de Fermi ( $E_F$ ) em função da aplicação de  $V_G$ .

A condução ambipolar do grafeno ocorre devido a variação da posição do nível de Fermi [50], como mostra na figura 2.3(b), em função do potencial de porta. Quando valores menores que o denominado potencial de Dirac  $V_D$  é aplicado ao Silício, elétrons são depletados do

grafeno, deslocando o nível de Fermi para baixo, portanto, o transporte elétrico neste caso ocorre majoritariamente por buracos. Enquanto para potenciais maiores, o nível de Fermi é deslocado para valores mais elevados, gerando condução por elétrons. Ocorre também, como indicado na figura 2.3(b), um valor máximo de resistividade, chamado de ponto de neutralidade de cargas (*Charge Neutrality Point*-CNP) ou ponto de Dirac, em  $V_D$  [4]. No ponto de neutralidade de cargas a densidade de portadores tende a zero e, portanto, a resistividade medida deveria ser infinita, porém esse tipo de comportamento não é observado experimentalmente [52,53]. Nota-se, nos dados experimentais obtidos, que há uma variação relevante no valor do mínimo de condutividade entre diferentes dispositivos [52–54]. Trabalhos anteriores mostram que este fenômeno está relacionado com a presença de desordens no substrato, no grafeno ou dopantes externos [52–54]. Dispositivos na configuração de GFETs têm se demonstrado promissores em diversas áreas, como por exemplo, em transistores de alta frequência [3,4], aplicação na área de sensores [6,8,9,11,17] e dispositivos optoeletrônicos [10,13].

### 2.3-Densidade de Portadores de Carga no Grafeno

Algumas definições importantes serão apresentadas nesta seção, as quais serão bastante usadas na apresentação dos resultados. Como foi discutido anteriormente, a aplicação de  $V_G$  modula o nível de Fermi do grafeno, o que causa uma variação na concentração de portadores de carga no canal de condução. Portanto, é preciso definir em especial duas relações: uma expressão para a energia de Fermi e uma relação para densidade de portadores, ambas que dependam de  $V_G$ . Para obter uma expressão para energia, utiliza-se da definição da densidade de elétrons por unidade de área  $n$ , dado por [45]:

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)g(E)dE, \quad (2.8)$$

onde  $g(E)$  é denominada densidade de portadores por unidade de área por unidade de energia e  $f(E)$  fornece a probabilidade de um orbital de energia  $E$  estar ocupado em um gás de elétrons ideal. Essa densidade de probabilidade é dada pela função distribuição de Fermi-Dirac [45]:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}, \quad (2.9)$$

neste caso,  $\mu$  é o potencial químico,  $E$  é a energia,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Note que para  $T=0K$ , a distribuição torna-se unitária para todo valor de  $E \leq \mu$ , então, pode-se dizer nessas condições de temperatura que  $\mu = E_F$  (nível de energia de Fermi do último estado ocupado) porém, o estudo da dependência da função distribuição com a temperatura mostra que a variação dessa aproximação não se altera em grandes proporções, portanto  $\mu \approx E_F$  mesmo para elevadas temperaturas [46], com isso, podemos escrever a densidade de estados por unidade de área por unidade de energia como:

$$g(E) = \frac{dn}{dE_F}, \quad (2.10)$$

usando ainda a distribuição de Fermi-Dirac, o número total de elétrons do sistema é dado por:

$$N = g_s g_v \sum_E^{E_F} f(E(k)), \quad (2.11)$$

onde  $g_s$  é a degenerescência de *spin* e  $g_v$  é a degenerescência de vale para o grafeno. Tendo em vista as equações 2.10 e 2.11, além da equação 2.6, que traz uma relação linear de  $E$  em função de  $k$ , podemos escrever a densidade de estados para a monocamada de grafeno como:

$$g(E) = \frac{2E}{\pi \hbar^2 v_F^2}. \quad (2.12)$$

Note que a equação 2.12 mostra uma dependência linear da densidade de estados com a energia. É possível ainda extrair o valor de  $n$  (densidade de portadores) da equação 2.8, substituindo nela 2.12 e integrando diretamente de 0 até o nível de Fermi ( $E_F$ ):

$$n = \frac{k_F^2}{\pi}, \quad (2.13)$$

então, podemos escrever a energia do nível de Fermi do grafeno em termos da densidade de portadores:

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{n\pi}. \quad (2.14)$$

Contudo, a densidade de portadores  $n$  possui relação direta com a tensão de porta aplicada ( $V_G$ ). Para estimar a densidade de portadores, a quantidade total de carga injetada no

grafeno pode ser obtida de modo análogo ao caso do capacitor de placas paralelas, no qual uma das placas é o Si, a outra placa o grafeno, e o meio dielétrico é o SiO<sub>2</sub>. Para o capacitor de placas paralelas a quantidade de carga é dada pela equação 2.15:

$$Q = Aen = CV, \quad (2.15)$$

sendo,  $Q$  a quantidade total de carga injetada no material,  $A$  é a área de uma das placas do capacitor (do grafeno) dada por  $A=WL$  ( $W$  é a largura e  $L$  o comprimento do canal de condução),  $C$  é a capacitância do capacitor formado por Si, SiO<sub>2</sub> e grafeno, onde, Si e grafeno configuram as placas do capacitor e SiO<sub>2</sub> o dielétrico entre as placas. A tensão aplicada entre as placas do capacitor é representada por  $V$ . A capacitância pode ser estimada calculando a capacitância de um capacitor de placas paralelas, dada por:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{t}, \quad (2.16)$$

em que  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\varepsilon_r$  é a constante dielétrica do SiO<sub>2</sub> e  $t$  é a distância entre as placas do capacitor, que neste caso é dado pela espessura do dióxido de silício (~300 nm).

Substituindo na equação 2.15 a expressão para capacitância dada pela equação 2.16, e considerando que a tensão efetiva sentida pelo material será:  $V = V_G - V_{CNP}$ , onde  $V_G$  é a tensão aplicada nas placas do capacitor e  $V_{CNP}$  é o valor do potencial no ponto de neutralidade de cargas. Pode-se reescrever então uma equação relacionando diretamente a densidade de portadores de carga com a tensão de porta aplicada:

$$n = \alpha(V_G - V_{CNP}), \quad (2.17)$$

na qual a constante  $\alpha = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{et}$ , estimada para os 300 nm de dióxido de silício utilizados neste trabalho foi de  $\alpha \approx 7,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$ .

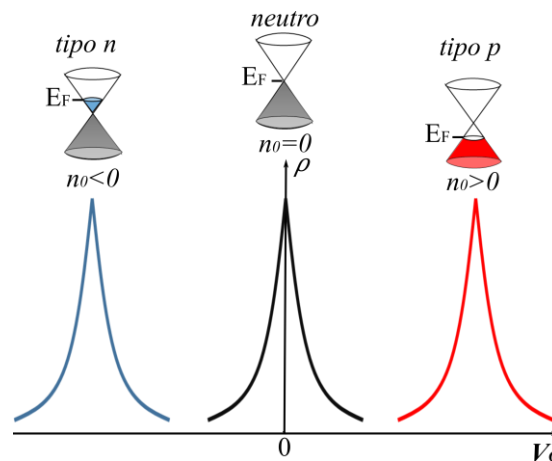
E por fim, combinando as equações 2.17 e 2.14, encontramos uma relação entre o potencial de porta aplicado e a energia de Fermi para o grafeno, dada por:

$$E_{Fermi} = \hbar v_F \sqrt{\alpha |V_G - V_{CNP}|}. \quad (2.18)$$

A equação 2.18 mostra a dependência do nível de Fermi com o potencial de porta aplicado ( $V_G$ ). Em outras palavras, como  $V_G$  atua na variação da posição do nível de Fermi nas bandas de energia do grafeno.

## 2.4- Dopagem Extrínseca do Grafeno

A seção anterior mostrou como é possível inserir e retirar elétrons do grafeno por meio da aplicação do potencial de porta ( $V_G$ ). Esse tipo de mecanismo de dopagem é denominado dopagem eletrostática. Desse modo, o grafeno pode possuir dopagem eletrostática induzida pela aplicação de  $V_G$ , do tipo-p para  $V_G < 0$  e do tipo-n para  $V_G > 0$ . Contudo, experimentalmente, as curvas de resistividade em função do potencial de porta apresentam geralmente um deslocamento do ponto de neutralidade de cargas ( $V_D$ ), em outras palavras, o ponto de neutralidade de cargas geralmente não se encontra no valor nulo de  $V_G$ . Esse deslocamento pode ocorrer tanto para potenciais positivos quanto para potenciais negativos, como representado na figura 2.4. Esse tipo de comportamento está associado à dopagem extrínseca do grafeno e pode ser gerada por fatores externos intencionais ou não.



**Figura 2.4.** Representação das curvas de resistividade ( $\rho$ ) em função da tensão de porta ( $V_G$ ) em três situações: o dispositivo de grafeno encontra-se neutro (curva preta), dopado extrinsecamente do tipo-n (curva azul) e dopado do tipo-p (curva vermelha). Os diagramas de energia sobre as curvas indicam a posição do nível de Fermi em cada caso.

Um exemplo de dopagem não intencional ocorre quando os dispositivos de grafeno são expostos ao ambiente. Moléculas de água e oxigênio adsorvidas na superfície retiram elétrons do grafeno, o que gera então uma dopagem global do tipo-p no dispositivo [55]. Nesse caso, o

nível de Fermi é deslocado para baixo (indicado na figura 2.4), de modo que para alcançar o ponto de neutralidade de cargas é necessário aplicar uma diferença de potencial ( $V_G$ ) positiva, que ficará a cargo de doar elétrons para o grafeno, por essa razão a curva apresenta-se deslocada para potenciais mais positivos (curva vermelha), ilustrada na figura 2.4. De maneira análoga, as curvas de resistividade em função da tensão de porta podem apresentar deslocamento para valores de  $V_G$  negativos (curva azul), indicando uma dopagem extrínseca do tipo-n, que gera o deslocamento do nível de Fermi para valores mais altos. Neste caso, é preciso depletar elétrons do grafeno de forma a atingir o ponto de neutralidade de cargas, por essa razão aplica-se valores de  $V_G$  mais positivos.

Considerando os casos anteriores, quando o grafeno se encontra sem nenhum tipo de dopagem extrínseca, a curva de resistividade em função do potencial de porta estará centralizada em  $V_G=0$  (curva preta), com isso  $V_D$  é o valor nulo de  $V_G$ . Exatamente neste ponto, o nível de Fermi do grafeno está posicionado no centro da banda do grafeno, separando a banda de condução da banda de valência, como mostra o diagrama de bandas da figura 2.4. Neste ponto, dizemos que o grafeno está neutro, e a densidade de portadores é nula.

## 2.5-Transporte Elétrico em Dispositivos de Grafeno

A seguir, serão apresentadas características importantes sobre transporte elétrico em GFETs de grafeno. Primeiramente, apresentaremos sobre a teoria de transporte difusivo de Boltzmann, comumente utilizada para descrever o transporte em dispositivo de grafeno. Discutiremos os pontos nos quais se justificam usar a teoria do transporte de Boltzmann e as regiões onde a utilização de tal modelo não condiz aos resultados experimentais. Por fim, trataremos os efeitos dos contatos metálicos na fenomenologia do transporte elétrico. Veremos que os contatos metálicos apresentam papel importante nos GFETs, capazes de gerar uma dopagem local no grafeno, modificar sua função trabalho, ou até mesmo modificar a estrutura de bandas do material [56–58].

### 2.5.1- Transporte Difusivo de Boltzmann

Esta teoria vem complementar evidências no transporte elétrico do grafeno que o modelo de Drude não é capaz de descrever. O modelo de Drude não consegue prever algumas características fundamentais do transporte elétrico do grafeno, como por exemplo, a não-

linearidade da condutividade em função dos portadores de carga, a existência de uma condutividade mínima (resistividade máxima) e também não leva em consideração efeitos de impurezas no transporte elétrico. A possibilidade de estimar o livre caminho médio percorrido pelos portadores de carga é outro fator importante na teoria do transporte difusivo [59], que leva em consideração a influência de potenciais espalhadores, diferentemente do valor estimado pelo modelo de Drude (constante).

Neste formalismo a função distribuição usada é diferente da distribuição de Fermi-Dirac apresentada na equação 2.8. Nesse caso, a nova função distribuição leva em consideração efeitos perturbativos na função distribuição gerados pela difusão de íons, forças externas que atuam nos elétrons e potenciais espalhadores [59]. Levando em consideração todos estes fatores, o tempo de relaxação obtido possui uma dependência inversa com o potencial espalhador (implícita na taxa de transição  $W(k, k')$ ). O inverso do tempo de relaxação é dado por:

$$\frac{1}{\tau} = n_i \int d\theta \int \frac{d^2 k'}{2\pi^2} W(k, k') (1 - \cos\theta_{k, k'}), \quad (2.19)$$

onde,  $n_i$  é o número de impurezas por unidade de área,  $\theta_{k, k'}$  é o ângulo de espalhamento formado entre os momentos  $k$  e  $k'$ . A taxa de transição é dada pela regra de ouro de Fermi que mostra explicitamente a dependência com o potencial espalhador [59]:

$$W(k, k') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k | V_{esp} | k' \rangle| \delta(E_k - E_{k'}). \quad (2.20)$$

Usando o formalismo de Boltzmann para obter as características macroscópicas do sistema, como a condutividade do material, observa-se que ela depende diretamente do tempo de relaxação, dada por:

$$\sigma = \left( \frac{e^2 v_F^2}{2} \right) g_{2D}(\varepsilon_F) \langle \tau \rangle, \quad (2.21)$$

onde  $g_{2D}(\varepsilon_F)$  é a densidade de estados do material em função da energia do nível de Fermi  $\varepsilon_F$ . É importante ressaltar que o desenvolvimento necessário para obter a expressão da condutividade, dada pela equação 2.21, leva em consideração influências de centros espalhadores no transporte elétrico [59].

Para resolver a equação 2.21 é fundamental que sejam conhecidos os potenciais espalhadores  $V_{esp}$ . Conhecendo a natureza dos centros espalhadores, estima-se o tempo de relaxação por meio da equação 2.19. Lembrando que as autofunções do grafeno são os autoestados da Hamiltoniana não perturbada, obtida usando a aproximação ao modelo de Dirac, descrito na seção anterior.

Deve-se levar em consideração dois tipos importantes de centros espalhadores quando se trata de transporte elétrico em grafeno. O primeiro deles é o espalhamento causado por moléculas adsorvidas na superfície desse material, defeitos no substrato ou impurezas carregadas [60]. Esses são centros espalhadores de longo alcance, o potencial espalhador por sua vez, apresenta um perfil semelhante ao potencial coulombiano [60,61]. A condutividade encontrada através do formalismo de Boltzmann para esse tipo de centro espalhador apresenta comportamento linear com a densidade de estados [61,62]. Esse modelo corrobora com os resultados obtidos para amostras que apresentam baixa mobilidade. Por outro lado, defeitos locais, como vacâncias ou impurezas neutras no grafeno, são modeladas como centros espalhadores de curto alcance, sendo assim, a função que representa o potencial espalhador é localizada, representada como o comportamento de uma função delta de Dirac [61]. Nesse caso, a contribuição para a condutividade advinda deste tipo de centro espalhador é constante [61].

Sendo assim, o modelo difusivo para o transporte elétrico do grafeno, levando em consideração a contribuição linear com a concentração de portadores gerada pelo espalhamento de longo alcance e o termo constante gerado por espalhamentos de curto alcance, pode ser escrita como [63]:

$$\sigma_{Dif}^{-1} = \rho_s + (en\mu + \sigma_0)^{-1}, \quad (2.22)$$

note que a resistividade total é dada pela soma da contribuição das duas formas de espalhamento descritas anteriormente, onde  $\rho_s$  é a resistividade associada ao espalhamento de curto alcance e  $(en\mu + \sigma_0)^{-1}$  é a contribuição da resistividade devido ao espalhamento de longo alcance, onde,  $n$  é a concentração de portadores,  $e$  a carga do elétron,  $\mu$  é a mobilidade do dispositivo e  $\sigma_0$  é a contribuição da condutividade residual, no limite em que a concentração de portadores tende a valores próximos de zero. Esse modelo simula com grande precisão os resultados obtidos para amostras confeccionadas com contatos metálicos na configuração não-invasiva, na qual os contatos não atravessam o canal de condução, portanto, não apresentam significativa influência nas medidas elétricas do grafeno. As curvas de resistividade em função do potencial

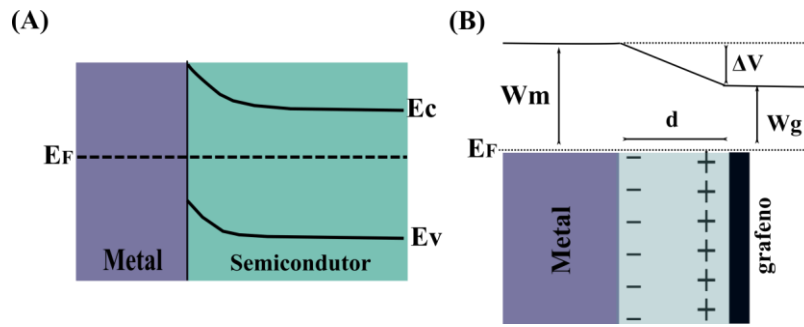


de porta esperada, para esse caso, são simétricas com relação ao ponto de Dirac ( $V_D$ ). O que veremos a seguir é que nem sempre o modelo difusivo de Boltzmann é suficiente para descrever o transporte elétrico do grafeno.

### 2.5.2- Influência dos contatos metálicos em GFETs

No contexto de aplicação dos dispositivos de grafeno, já é de amplo conhecimento da indústria microeletrônica que os contatos metálicos apresentam papel determinante no desempenho do dispositivo [15,16]. Sendo assim, muitos trabalhos foram destinados a compreender a fundo as interações na interface metal-grafeno [56,57,64–66]. Assim como ocorre em junções do tipo metal-semicondutor, na qual há formação de uma barreira (barreira *Schottky*) que afeta diretamente as propriedades eletrônicas do dispositivo [67], em junções metal-grafeno, contatos Ôhmicos também afetam o transporte elétrico dos dispositivos. Contudo, esse efeito está relacionado com às propriedades quânticas no transporte do grafeno, que serão mencionadas a seguir.

Para visualizar a diferença entre as junções metal-semicondutor e metal-grafeno, a figura 2.5 ilustra o que ocorre no diagrama de bandas numa junção metal-semicondutor. Nesse caso, para equilibrar o nível de Fermi ( $E_F$ ) ao longo da junção, as bandas de valência e condução se curvam, como mostra a figura 2.5(a). Note que, neste exemplo, assumiu-se o caso em que a função trabalho do metal é maior que a do semicondutor. Conseqüentemente, o nível de Fermi do semicondutor anterior ao contato é maior do que o nível de Fermi para o metal. Isso faz com que elétrons de níveis menores de energia do semicondutor migrem para o metal, que gera um acúmulo de portadores positivamente carregados no semicondutor, criando uma região de depleção [67]. Como o grafeno não possui gap de energia, o estudo do efeito dos contatos metálicos na estrutura de bandas do grafeno deve ser analisado de forma distinta. Em alguns casos, os contatos metálicos podem atuar como agentes responsáveis por uma dopagem local no grafeno, do tipo-p ou tipo-n [57]. O que vai determinar o tipo de dopagem gerada é a diferença entre as funções trabalho do grafeno e do metal. O caso onde o grafeno possui função trabalho menor que o metal utilizado como contato metálico está ilustrado na figura 2.5(b). Note que neste caso, os elétrons do grafeno migram para o metal a fim de equilibrar o nível de Fermi, gerando então uma dopagem local do tipo-p no grafeno.



**Figura 2.5.** Em (A) diagrama de bandas da junção metal-semicondutor (adaptada de [67]). Em (B) diagrama da junção metal-grafeno, em destaque a diferença de potencial que surge pela diferença das funções trabalho do metal e grafeno e a formação de dipolo na interface (adaptada de [57]).

Quando ocorre esta dopagem local exercida pelo contato metálico, somada a dopagem eletrostática gerada pela aplicação do potencial de porta ( $V_G$ ), há formação de uma junção p-n no grafeno. Como exemplo, ao analisar a figura 2.5, a região de grafeno abaixo dos contatos metálicos possuirá uma dopagem local do tipo-p, enquanto para  $V_G > V_D$  (indicado na figura 2.3), o canal de condução apresentará dopagem do tipo-n. Essa heterojunção é responsável pelo acréscimo na resistência para determinada polarização de  $V_G$ , causados por espalhamentos eletrônicos na junção [49]. Este acréscimo está relacionado com a assimetria nas curvas de resistência em função de  $V_G$ , observada nas medidas elétricas em dispositivos de grafeno na geometria invasiva [66]. Este tipo de geometria será ilustrado com mais detalhes no próximo capítulo (veja figura 3.5), neste caso, os contatos metálicos atravessam o canal de condução, por isso é denominada invasiva. Esta assimetria não é prevista pelo modelo difusivo de Boltzmann. Com o objetivo de modelar o acréscimo da resistência gerada pela influência dos contatos metálicos, usou-se a teoria de transporte balístico de Landauer. Neste caso, requer uma aproximação do livre caminho médio ( $l_{lcm} = \sigma h / 2e^2 k_F \approx 20nm$ ) da mesma ordem de grandeza do comprimento da junção p-n. Desse modo, a condutância pode ser obtida por [49,68]:

$$G = \frac{g_v g_s}{h} e^2 \sum M T \approx \frac{4e^2}{h} \int_{-k_f}^{k_f} \frac{dk}{\frac{2\pi}{w}} T(k), \quad (2.21)$$

onde  $g_v$  e  $g_s$  são as degenerescências de vale e spin,  $M$  são os modos normais de transmissão para o grafeno,  $T(k)$  é a taxa de transmissão e  $w$  é a espessura da amostra. Para modelar o tipo de interação eletrostática, pode-se assumir que os portadores de carga estão sujeitos a um potencial

que varia de forma linear e suave por um determinado comprimento que se estende pelo canal de condução (comprimento da junção p-n). Portanto, a taxa de transição estimada é [49]:

$$T_{suave} = e^{-\pi k_F L \sin^2 \theta}. \quad (2.22)$$

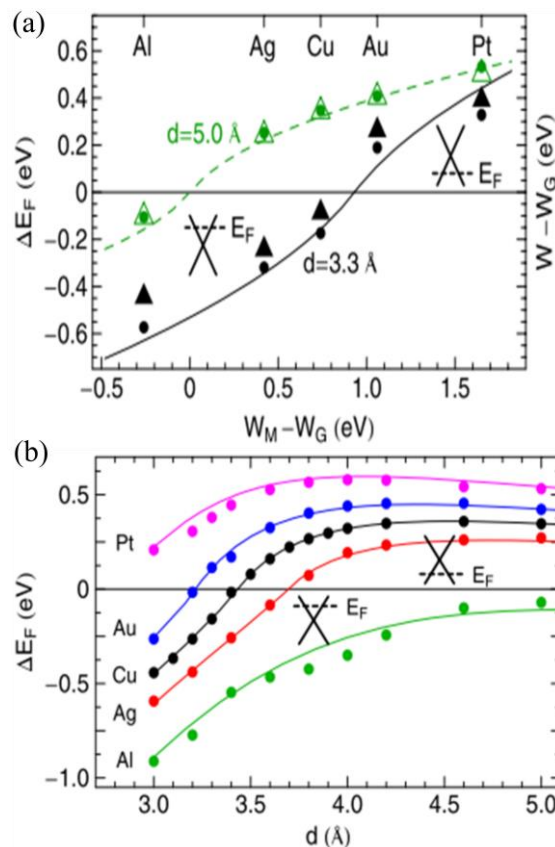
Substituindo na equação 2.21, obtemos então uma expressão para a condutância do grafeno, onde  $L$  é o comprimento da junção p-n e  $\theta$  é o ângulo de incidência do portador.

De posse da equação 2.21 e das curvas de condutividade em função do potencial de porta, é possível inclusive estimar o comprimento da junção p-n a partir da assimetria observada nessas curvas de  $R \times V_G$ , modelo proposto por Cadore, e outros [24].

### 2.5.3- Características da dopagem local gerada pelo contato no grafeno

Mesmo levando em conta o acréscimo da resistência gerada pelo espalhamento na interface grafeno-contato, o transporte balístico de Landauer não contempla todos os efeitos causados pelos contatos metálicos no transporte do grafeno. Em alguns casos, o metal pode adsorver-se quimicamente ao grafeno, e essa interação pode gerar mudanças na estrutura de bandas do mesmo; essa ligação forte mencionada é reportada na literatura como quimiossorção. Este é o caso de metais como Cu, Ni e Ti e Pd [57]. O processo em que não há mudança na estrutura eletrônica do grafeno é denominado fisiossorção. Nesse caso, o que ocorre em geral são fenômenos de troca de carga entre grafeno e metal [69].

Giovannetti e outros [57,69] estudaram por primeiros princípios o efeito de dopagem causado por diferentes contatos metálicos em dispositivos de grafeno. Um dos importantes resultados deste trabalho diz respeito à dependência da variação da energia de Fermi ( $\Delta E_F$ ) sofrida pelo grafeno com a distância de equilíbrio metal-grafeno e também o efeito de dopagem associado a diferença entre as funções trabalho do grafeno e do contato metálico. A figura 2.6(a) apresenta a análise da variação do nível de Fermi em função da diferença das funções trabalho do metal ( $W_M$ ) e do grafeno ( $W_G$ ). Além disso, o eixo da direita da mesma curva representa a variação da função trabalho do grafeno (a diferença entre a função trabalho do grafeno em contato com o metal ( $W$ ) e a função trabalho do grafeno puro ( $W_G$ )) em função de  $W_M - W_G$ . Note que, metais com função trabalho maiores que a do grafeno (como Cu, Au e Pt) exercem uma dopagem local do tipo-p, enquanto que metais com função trabalho menores que o grafeno (como por exemplo, Al e Ag) exercem uma dopagem local do tipo-n.



**Figura 2.6.** (a) Variação da energia de Fermi e mudança na função trabalho do grafeno ( $W - W_G$ ) em função da diferença da função trabalho do metal ( $W_M$ ) e do grafeno ( $W_G$ ) dada por  $W_M - W_G$ , obtidas para duas distâncias de equilíbrio distintas: curva verde onde  $d = 5,0 \text{ \AA}$  e curva preta para  $d = 3,3 \text{ \AA}$ . Os pontos representam a variação de  $\Delta E_F$  e os triângulos representam a variação de  $W - W_G$  obtidos por cálculos DFT, as linhas verde e preta são dados obtidos pelo modelo desenvolvido por Giovannetti e outros (b) Variação do nível de Fermi em função da distância de equilíbrio entre metal-grafeno. Figura retirada de [57].

Os resultados apresentados na figura 2.6(a) estão de acordo com a análise feita a partir da estrutura de bandas da junção metal-grafeno apresentada na figura 2.5. Lembrando que, no caso da figura 2.5(b) metais com função trabalho maior que a do grafeno exercem uma dopagem local do tipo-p, em outras palavras, elétrons são transferidos do grafeno para o metal até equilibrar o nível de Fermi na interface. Analogamente, é possível fazer a mesma observação para metais cuja função trabalho é menor que a do grafeno. Observe que há uma variação da função trabalho do grafeno em contato com o metal. A figura 2.6(a) apresenta um aumento na função trabalho do grafeno em contato com metal a medida que o metal escolhido apresenta maior função trabalho.

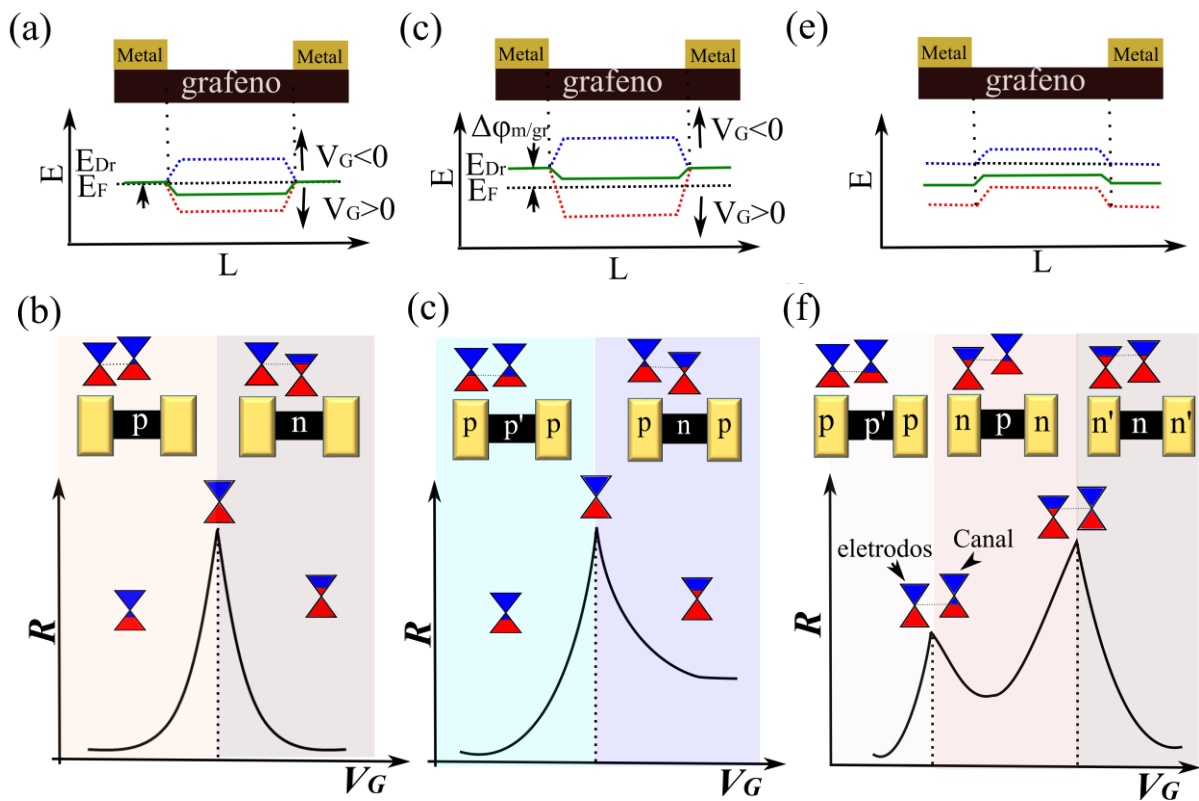
É importante ressaltar também que a distância de equilíbrio entre metal e grafeno atua com papel relevante na dopagem local exercida pelos contatos. Observe, na figura 2.6(b), que

para um mesmo tipo de contato metálico a variação da distância de equilíbrio pode mudar a natureza da dopagem local exercida pelo contato. No caso do Au, por exemplo, para pequenas distâncias de equilíbrio o metal exerce uma dopagem local do tipo-n, à medida que essa distância aumenta, a dopagem local passa a ser do tipo-p. Essa análise da natureza da dopagem em função do tipo de metal será de grande ajuda na compreensão dos resultados apresentados neste trabalho.

#### 2.5.4- “Charge-Density Pinning” no grafeno

Conforme mencionado nas seções anteriores, o grafeno pode estar forte ou fracamente acoplado aos contatos metálicos. Quando esse acoplamento é mais forte, acontece um fenômeno semelhante ao que ocorre na junção metal-semicondutor, denominado “*Fermi level pinning*”, ou seja, fixação do nível de Fermi na junção. No caso da junção metal-semicondutor, a barreira Schottky pode ser influenciada pela presença de defeitos na interface, esses defeitos são responsáveis por fixar o nível de Fermi na interface. De modo análogo, a junção metal-grafeno também pode gerar um fenômeno similar, que ocorre quando o metal está mais fortemente acoplado ao grafeno. Nesse caso também ocorre a fixação do nível de Fermi na interface, porém, como não há nenhuma formação de barreira Schottky, e por sua vez, nenhuma modificação no comportamento ôhmico dos dispositivos de grafeno, a nomenclatura “*charge density pinning*” [70][71] (fixação da densidade de carga), é melhor empregada para o caso da junção metal-grafeno.

Serão apresentadas a seguir três maneiras distintas de interação entre metal-grafeno: i- na primeira ocorre a fixação da densidade de carga no grafeno na interface, mas sem nenhuma dopagem local gerada pelos contatos, neste caso a curva de resistência ( $R$ ) em função do potencial de porta ( $V_G$ ) apresenta-se simétrica, ii- a segunda interação possível entre grafeno-contato ocorre quando há fixação da densidade de carga, porém, somada a dopagem local causada pelo contato; neste caso, a curva de  $R \times V_G$  apresenta uma assimetria com relação ao ponto de neutralidade de cargas; iii- na terceira forma de interação, não há fixação da densidade de cargas, porém, existe uma dopagem eletrostática local, gerando múltiplos picos nas curvas de  $R \times V_G$ . As três interações possíveis estão apresentadas na figura 2.7:



**Figura 2.7.** Esquema da modulação do nível de Fermi ( $E$ ) ao longo do canal de condução do grafeno ( $L$ ) quando há fixação da densidade de cargas, mas sem efeito de dopagem (a); quando há fixação da densidade de cargas e efeito de dopagem local (c); quando há dopagem e não há fixação do nível de Fermi (e). As linhas azuis no diagrama das figuras (a), (c) e (e) representam o aumento da energia de Fermi com a aplicação de  $V_G > 0$ , as linhas vermelhas representam a diminuição da energia de Fermi para  $V_G < 0$ , as linhas verdes representam o nível de energia no ponto de Dirac, e as linhas pontilhadas representam o nível de Fermi sem a aplicação de  $V_G$ . Curvas de resistência ( $R$ ) em função do potencial de porta ( $V_G$ ) para o caso em que ocorre fixação da densidade de cargas sem o efeito de dopagem local (b), quando há fixação e dopagem (d) e quando há efeito de dopagem, mas sem fixação da densidade de cargas (f).

As características das curvas de resistência em função do potencial de porta serão fundamentais para análise do efeito de dopagem gerado pelos contatos metálicos. O caso apresentado na figura 2.7(a) e (b) em que não há nenhum efeito de dopagem gerado pelos contatos metálicos, mas há fixação da densidade de cargas (note que  $E_F$  - nível da energia de Fermi - na ausência dos contatos metálicos é equivalente a  $E_{DR}$  - nível de energia no ponto de Dirac), mostra que na região abaixo dos contatos não há modulação do nível de energia (figura 2.7(a)) portanto, como não há dopagem local exercida pelos contatos, a curva de  $R \times V_G$  é simétrica em relação ao ponto de neutralidade de cargas (figura 2.7(b)). O caso apresentado no diagrama da figura 2.7(c) indica que há fixação do nível de energia para valores mais elevados, deste modo, há uma variação da função trabalho do grafeno em contato com o metal ( $\Delta\phi_{m,gr}$ ),

além de uma dopagem eletrostática local exercida pelos contatos metálicos, gerando uma assimetria nas curvas de  $R \times V_G$  [65,66,72]. A figura 2.7(d) mostra que o lado direito da curva apresenta um acréscimo na resistência medida, isso indica que os contatos metálicos exercem uma dopagem local do tipo-p no grafeno. Essa dopagem promove um espalhamento preferencial para elétrons, por essa razão o acréscimo da resistência ocorre do lado direito da curva, quando o canal de condução apresenta uma dopagem tipo-n devido a aplicação de  $V_G$  (como indicado nos *insets* e diagramas de energia sobre a curva) e a região abaixo dos contatos uma dopagem local do tipo-p, formando uma junção p-n ao longo do canal de grafeno.

Já no caso apresentado na figura 2.7(e), o diagrama de energia mostra que há modulação do nível de energia para ambas as regiões do grafeno (no canal de condução e abaixo dos contatos metálicos), como indica a curva azul (para  $V_G < 0$ ) e vermelha ( $V_G > 0$ ). Esse tipo de comportamento acontece quando os contatos metálicos estão fracamente acoplados ao grafeno, o que gera a formação de múltiplos picos nas curvas de  $R \times V_G$ , como indica a figura 2.7(f). Observe, com auxílio dos diagramas de energia no *inset* da mesma figura, que à medida que  $V_G$  varia, é possível alcançar o ponto de neutralidade de cargas das duas regiões do grafeno, desse modo há formação dos dois pontos de neutralidade indicados (um deles referente ao canal de condução, outro referente a região do grafeno abaixo dos contatos) [71,73–75]. Este tipo de fenômeno pode ocorrer espontaneamente, após a fabricação, com contatos metálicos contendo fina camada de óxido de Ni por exemplo [71,76], ou pode ser induzido, utilizando-se da aplicação de duplo-potencial de porta [77]. O termo utilizado na literatura “*charge density depinning*” é usado para descrever o caso em que é possível modular a densidade de portadores em toda região do grafeno.

Deste modo, com auxílio das curvas de  $R \times V_G$  é possível obter informações importantes sobre as características da influência dos contatos metálicos nos dispositivos de grafeno, informações que são fundamentais para aperfeiçoamento e aplicabilidade destes dispositivos.

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Este capítulo tem por objetivo descrever as etapas de preparação e caracterização dos transistores de efeito de campo de grafeno confeccionados neste trabalho. Em especial, será descrita abaixo a engenharia de dispositivo usada para estudo da interface grafeno-contato em interação com o hidrogênio.

### 3.1- Confeção dos GFETs

A técnica de esfoliação micromecânica, amplamente usada para obtenção de estruturas bidimensionais, foi utilizada neste trabalho para obtenção dos flocos de grafeno. O material para esfoliação (grafite) foi fornecido pela empresa Nacional de Grafite. Esta técnica consiste em separar camadas do *bulk* de um cristal, utilizando-se de uma fita adesiva. As ligações de van der Waals entre as camadas do *bulk* são fracas e podem ser rompidas facilmente ao esfoliar o material com o auxílio de uma fita adesiva [41]. Como resultado dessa esfoliação, é possível obter inclusive materiais que possuem apenas uma única camada atômica, como no caso da esfoliação do grafite e obtenção do grafeno.

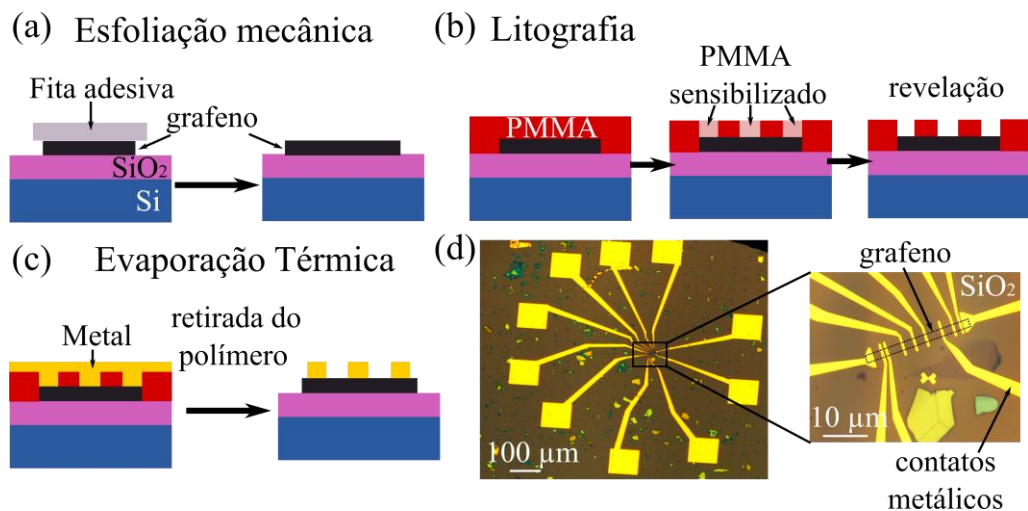
Após esfoliação, o material na fita é depositado sobre o substrato de interesse, neste trabalho foi utilizado o SiO<sub>2</sub>(300 nm)/Si altamente dopado tipo-p, esquematizado na figura 3.1(a). O silício altamente dopado assumirá nos dispositivos de grafeno o papel de eletrodo utilizado para aplicar a tensão de porta (*back-gate voltage*- $V_G$ ). A identificação dos flocos de



grafeno se dá por meio de microscopia óptica e microscopia Raman. Feito isso, obtidos os flocos de grafeno devidamente depositados no substrato, a confecção dos contatos metálicos e a definição da forma do grafeno são realizadas utilizando-se da litografia por feixe de elétrons, utilizando o equipamento de litografia e-beam da marca Raith e modelo e-Line.

Para realização do processo de litografia, as amostras (grafeno e substrato) são totalmente cobertas com uma fina camada do polímero polimetilmetacrilato (PMMA) 495K-C4, de aproximadamente 300 nm, que é sensível a exposição ao feixe de elétrons (figura 3.1(b)). Em seguida, os contatos elétricos são projetados utilizando-se de litografia eletrônica como representado na figura 3.1(b). Após a litografia, o polímero sensibilizado é revelado com uma solução composta por álcool isopropílico (ISO) e água deionizada (DI) na proporção de 3 medidas de ISO para 1 medida de água DI. Para maior controle da revelação, a temperatura da solução deve ser mantida a 0°C, em banho com gelo. Após este processo, apenas a região de interesse estará exposta e pronta para o processo de metalização. Neste trabalho foram confeccionados contatos com diferentes comprimentos, geometrias e distâncias entre os eletrodos.

É importante ressaltar que todas as etapas de fabricação e caracterização dos dispositivos preparados neste trabalho foram realizadas no departamento de Física da UFMG.



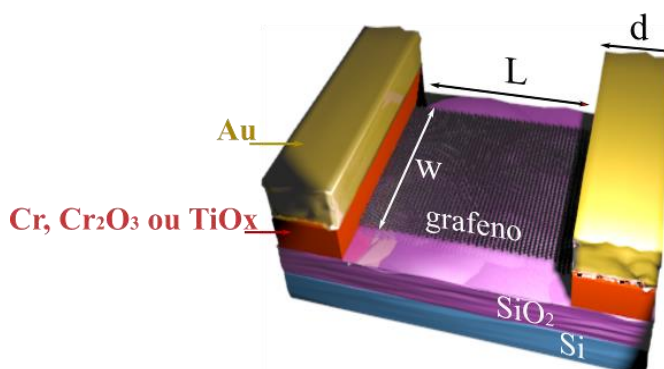
**Figura 3.1.** (a) O grafite é esfoliado em uma fita adesiva, que posteriormente é afixada no substrato, e após o mapeamento da amostra via microscopia óptica, identificam-se os flocos de grafeno. (b) Projeção dos contatos é realizada em três processos: a proteção de toda a amostra com PMMA, a sensibilização da área desejada e posteriormente a revelação que expõe a região dos contatos metálicos. (c) Evaporação térmica dos contatos metálicos que acontece em toda superfície da amostra, o processo de *lift-off* do polímero remove também a área indesejada de ouro, deixando apenas as trilhas dos contatos metálicos sobre a região de interesse. (d) Imagem óptica de um dispositivo pronto com magnificação de 5X, o zoom (com magnificação de 100X) destaca o grafeno sobre SiO<sub>2</sub>, com os contatos metálicos atravessando o canal do grafeno (pontilhado).

Após a projeção dos contatos metálicos sobre o grafeno e substrato, a metalização se dá por evaporação térmica. Com o objetivo de estudar os fenômenos de interação do hidrogênio com a interface grafeno-contato, foram preparados dispositivos com diferentes tipos de contatos metálicos. Os metais utilizados foram: Au(30nm), Au(30nm)/Cr(1nm), Au(30 nm)/TiO<sub>x</sub>(1nm) e Au(30nm)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1nm), como mostra a figura 3.2. A fim de estudar a relação da espessura da camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas propriedades elétricas dos dispositivos de grafeno expostos ao hidrogênio, foram ainda preparados dispositivos com camadas de 5 e 10 nm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mantendo fixa a camada de Au sobre o óxido de 30 nm.

A evaporação dos metais sem a formação de óxido se dá à pressão controlada da ordem de  $2 \times 10^{-6}$  Torr. Os óxidos de titânio e cromo são preparados após a evaporação de 1 nm desses metais também a pressão de  $2 \times 10^{-6}$  Torr e posterior exposição ao ambiente durante 30 min para formação do óxido. Passado esse intervalo de tempo, a câmara é evacuada novamente até a pressão de  $2 \times 10^{-6}$  Torr para evaporação de ouro (Au) sobre a fina camada de óxido preparada. A evaporação dos metais recobre toda a superfície da amostra. O processo de *lift-off* que consiste em deixar a amostra imersa em acetona a 60°C durante uma hora, tem o papel de remover todo o PMMA entre o substrato, grafeno e o ouro, deixando apenas o padrão projetado pela litografia recoberto com o metal de interesse. A figura 3.1(d) mostra imagens de microscopia óptica de um dispositivo pronto após todos os processos descritos anteriormente.

Para poder comparar os resultados obtidos para cada contato metálico estudado, todos os dispositivos preparados com diferentes tipos de contato apresentam a mesma geometria do canal de grafeno, com comprimento de canal  $L=1\mu\text{m}$  e largura  $W=3\mu\text{m}$ . A figura 3.2 traz um esquema de um dispositivo de grafeno sobre SiO<sub>2</sub> para melhor visualização dos parâmetros geométricos da amostra. A forma do canal de condução (do grafeno) também foi definida usando a litografia eletrônica. Neste caso, a região sensibilizada é a área indesejada do grafeno; após a litografia, os canais de grafeno com tamanho e geometria definidos, assim como toda área do substrato, estarão protegidos com uma camada de polímero (PMMA) enquanto apenas a região indesejada do grafeno (ou mais camadas) estará exposta. Após o processo de litografia, a amostra passa por um plasma de oxigênio responsável por corroer as regiões indesejadas, definindo então a forma geométrica do canal de condução. Em seguida, um banho de acetona remove o PMMA que recobre a amostra. Ainda para eliminar fatores associados à geometria nas medidas elétricas dos dispositivos, foi mantido fixo o comprimento do eletrodo metálico  $d=1\mu\text{m}$  para todos os dispositivos preparados com diferentes tipos de contatos metálicos. A figura 3.2 mostra a ilustração de um dispositivo de grafeno depois de passar por todos os

processos de preparação. Na mesma figura estão indicados os parâmetros geométricos citados no texto, como comprimento do canal ( $L$ ), comprimento do contato metálico ( $d$ ) e largura do canal de condução ( $W$ ), além de ilustrar a composição dos contatos metálicos.

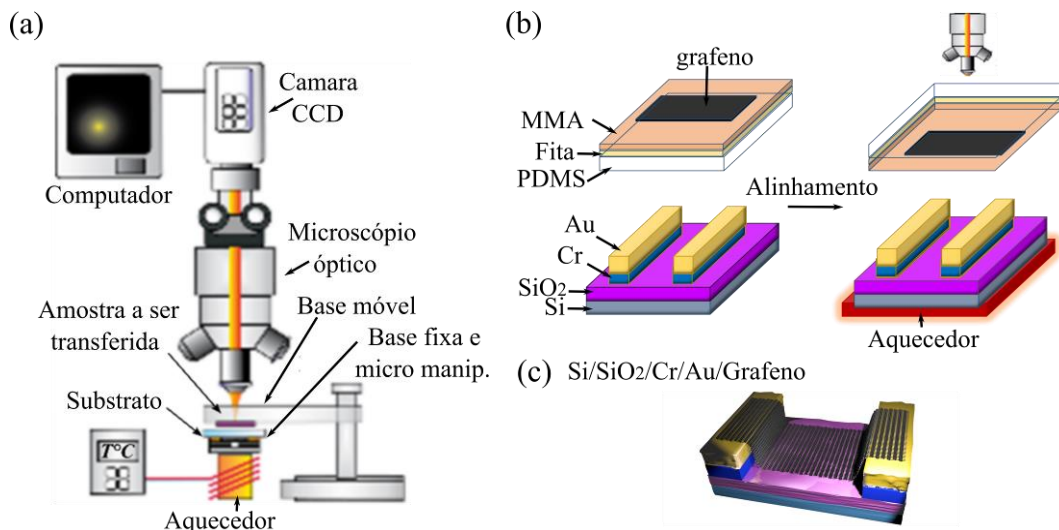


**Figura 3.2.** Esquema de um dispositivo de grafeno confeccionado sobre Si/SiO<sub>2</sub>, utilizando como contato metálico dois tipos de materiais distintos. Em destaque também o comprimento do canal de condução ( $L$ ), a largura do grafeno ( $w$ ), o comprimento dos contatos metálicos ( $d$ ).

É importante ressaltar que até este ponto, todos os dispositivos foram preparados com os contatos metálicos sobre o grafeno. A configuração do dispositivo na qual os contatos metálicos de Au/Cr ficam embaixo do grafeno também foi avaliada. Neste caso, os contatos metálicos são previamente preparados utilizando a técnica anteriormente descrita e, só então, o grafeno é transferido para os contatos e substrato, formando a estrutura Grafeno/Au/Cr/SiO<sub>2</sub>/Si. Para realização da transferência da folha de grafeno para o substrato com contatos metálicos, o grafeno deve ser obtido sobre uma membrana transparente composta por PDMS (*Polydimethyl-siloxane*), fita adesiva e dupla camada de polímero MMA (*Methyl-methacrylate*). A fita adesiva é usada exclusivamente para aderência do MMA à camada de PDMS, enquanto que a dupla camada de MMA facilita a identificação do grafeno na membrana [63].

O sistema de transferência é composto por uma fotoalinhadora, que possui uma base móvel contendo uma lâmina de vidro, uma base fixa contendo microposicionadores nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  e um aquecedor. Na lâmina de vidro da base móvel, é fixada a membrana transparente contendo o grafeno a ser transferido para o substrato; enquanto que o substrato já com os contatos deve ser posicionado na base fixa. Antes de aproximar as duas partes, o substrato é aquecido até 120°C, temperatura suficiente para derreter o polímero (MMA) que suporta o grafeno. Após alinharmos as duas amostras, com a ajuda dos microposicionadores e da microscopia óptica da fotoalinhadora, o sistema estará pronto para a transferência. As amostras então podem ser aproximadas até o contato. Ao entrar em contato, nota-se imediatamente uma

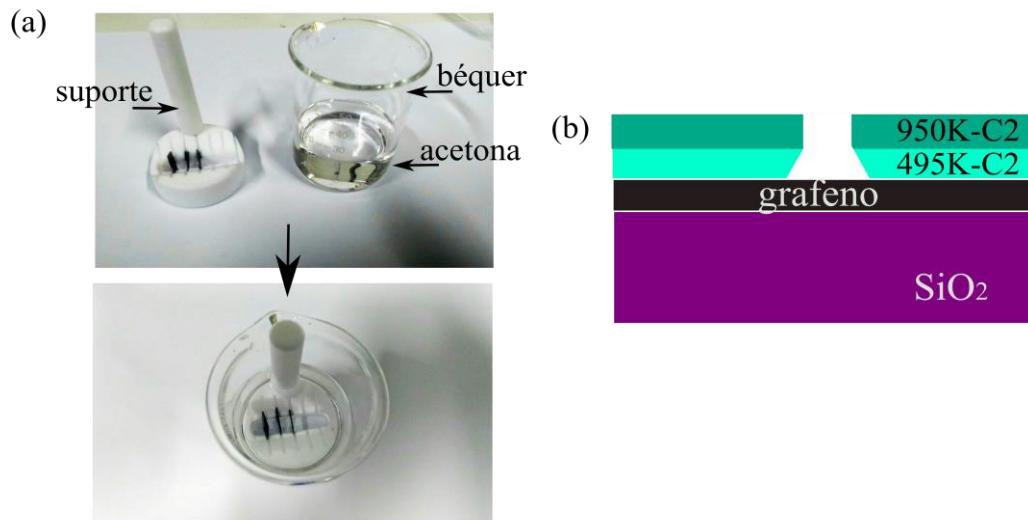
mudança na coloração que indica o derretimento do polímero, com isso, o grafeno é transferido para o material de interesse. A figura 3.3 ilustra o sistema de transferência e o dispositivo final.



**Figura 3.3.** Esquema da preparação das amostras e do sistema de transferência. Em (a) uma ilustração da composição do equipamento usado para transferência. Adaptado de [63]. (b) Ilustração da composição da membrana transparente contendo grafeno e do dispositivo pronto para a transferência, assim como o processo de alinhamento das amostras. (c) Esquema de um dispositivo preparado utilizando esta técnica.

Com o intuito de estudar mais profundamente os efeitos da interface grafeno-contato, também foram preparados dispositivos variando o comprimento do contato, de  $d=0,25\mu\text{m}$  até  $d=2\mu\text{m}$ , mantendo fixos o comprimento ( $L=1\mu\text{m}$ ) e a largura ( $W=3\mu\text{m}$ ) do canal. A fim de evitar problemas no processo de *lift-off* para contatos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com comprimentos  $d < 1\mu\text{m}$  (problemas que podem ocorrer, devido a pouca aderência entre a camada de óxido e o ouro, fazendo com que alguns contatos se soltem durante esse processo), foram usadas duas camadas do polímero PMMA [78,79]. A dupla camada usada é composta pelo polímero 495K-C2 e pelo polímero 950K-C2. Durante o processo de litografia, ambas as camadas são expostas à mesma dose, mas o 495K-C2 é mais sensível à exposição do feixe eletrônico, criando um perfil de erosão conforme mostrado na figura 3.4. Para este caso, a espessura total do PMMA de dupla camada é de cerca de 200 nm, sendo que a primeira camada possui aproximadamente 120 nm. Em seguida, após a deposição de metal de cerca de 30 nm de Au / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as amostras seguem o mesmo procedimento que as demais, descrito anteriormente. Tomamos o cuidado também de colocar as amostras perpendiculares ao fundo do bequer com a ajuda de um suporte de teflon que está ilustrado na figura 3.4. É importante ressaltar que este tipo de problema no processo

de *lift-off* não ocorre com amostras preparadas com fina camada de Cr (sem formação de óxido), pois o cromo melhora a aderência dos contatos metálicos no grafeno

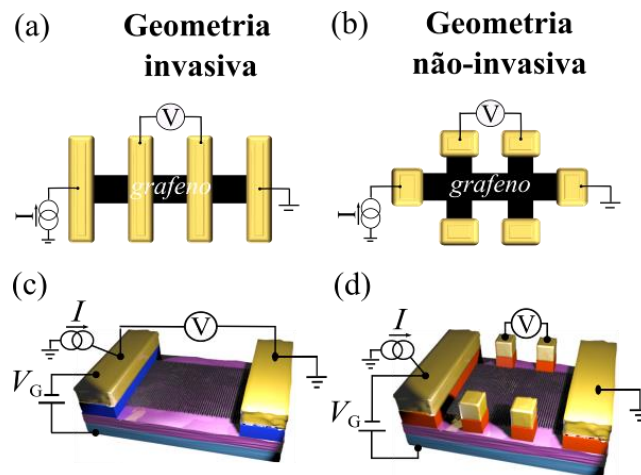


**Figura 3.4.** (a) Fotografia do suporte e do béquer usado para realização do processo de *lift-off*, seguida de como são posicionadas as amostras após inseridas no bequer. (b) Esquema do perfil da litografia realizada em amostra que contém dupla camada de polímero.

De modo análogo, para investigar a influência do comprimento do canal nas propriedades elétricas dos dispositivos na presença de hidrogênio, foram confeccionados ainda amostras com diferentes larguras de canal, variando de  $L=1\mu\text{m}$  até  $L=10\mu\text{m}$ , mantendo fixos a largura do canal de grafeno ( $W=3\mu\text{m}$ ) e o comprimento do contato metálico ( $d=1\mu\text{m}$ ).

### 3.2- Caracterização elétrica dos GFETs

Note que, até este ponto, todos os dispositivos mencionados foram confeccionados com contatos metálicos na geometria invasiva, configuração em que os contatos atravessam o canal de condução. Nesta geometria, os contatos metálicos influenciam na corrente elétrica que passa pelo canal de condução. Contudo, também foram confeccionados dispositivos com contatos metálicos dispostos na geometria não-invasiva, neste caso, a corrente elétrica flui majoritariamente pelo canal de condução, com mínima influência dos contatos metálicos. Essa diferenciação na geometria dos contatos será de grande importância no estudo do mecanismo de interação dos dispositivos de grafeno com hidrogênio, resultados que serão apresentados posteriormente. A figura 3.5 mostra as duas configurações descritas anteriormente.



**Figura 3.5.** Ilustração de um dispositivo de grafeno com contatos metálicos na geometria invasiva (a) e não invasiva (b). Esquema dos transistores de efeito de campo de grafeno na geometria invasiva (c) e não invasiva (d).

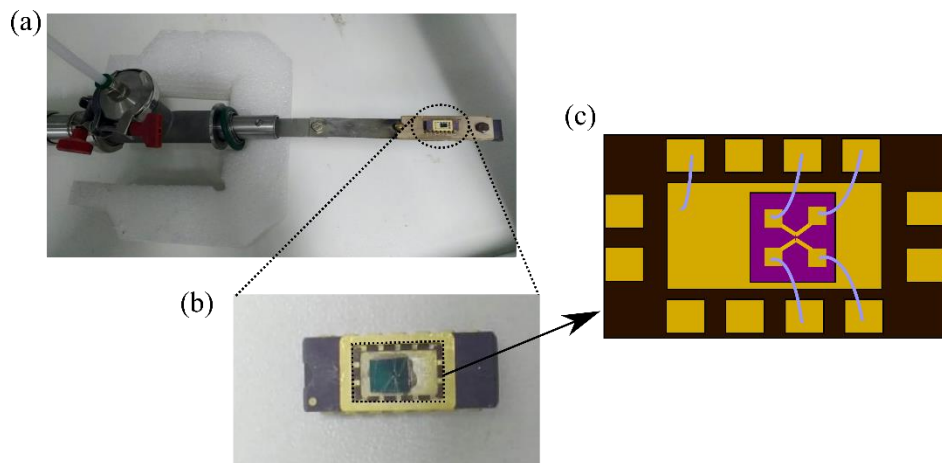
Conforme ilustram as figuras 3.5(a), (b) e (d), nas medidas que envolvem quatro terminais, a corrente é aplicada entre os terminais mais externos ( $I$ ) e mede-se a queda de potencial entre os dois terminais mais internos ( $V$ ), enquanto nas medidas entre dois terminais, ilustradas na figura 3.5(c), a corrente é aplicada nos mesmos terminais nos quais se monitora a queda de potencial. Neste trabalho foram realizadas medidas entre dois e quatro terminais na configuração invasiva. A diferença observada entre esses dois tipos de medidas é que, no caso da medida realizada entre dois terminais há um acréscimo na resistência com relação as medidas realizadas entre quatro terminais, devido a contribuição da corrente que flui pelos contatos.

Para caracterização elétrica dos dispositivos, serão apresentadas curvas de resistência ( $R$ ) em função do potencial de porta ( $V_G$ ), aplicado conforme ilustram as figuras 3.5(c) e (d). Para realização dessas medidas, foi usado um amplificador *Lock in* da marca Stanford Research System e modelo SR830, responsável por aplicar a corrente entre os terminais mais externos. O sinal alternado produzido pelo *Lock in* possui frequência fixada em 17 Hz, e a corrente aplicada entre os terminais externos é fixada em  $1\mu\text{A}$ . A tensão de porta é aplicada por uma fonte de corrente contínua (DC) da marca Keithley, modelo 2400 SourceMeter. Com a aplicação da corrente entre os terminais, monitora-se a queda de potencial entre os dois terminais com a variação do potencial de porta, portanto, é possível calcular a variação da resistência da amostra com  $V_G$  utilizando a lei de Ohm ( $V=RI$ ).

Para comunicação com os equipamentos de medida, o dispositivo pronto é afixado utilizando tinta prata em um *chip carrier*, recoberto de Au na região onde será posicionada a



amostra. Neste caso, a tinta prata tem papel de fazer contato entre o Si e o Au do *chip carrier* para aplicação do potencial de porta ( $V_G$ ), conforme ilustra a figura 3.6. Para conectar o dispositivo ao chip é realizada uma microssolda, como mostra a figura 3.6(c). Após soldado, e devidamente afixado o dispositivo, o *chip* é encaixado numa haste contendo os cabos que comunicam o chip (por sua vez, o dispositivo) com os equipamentos de medida. Feito isso, estará completa a montagem para realização das caracterizações elétricas.

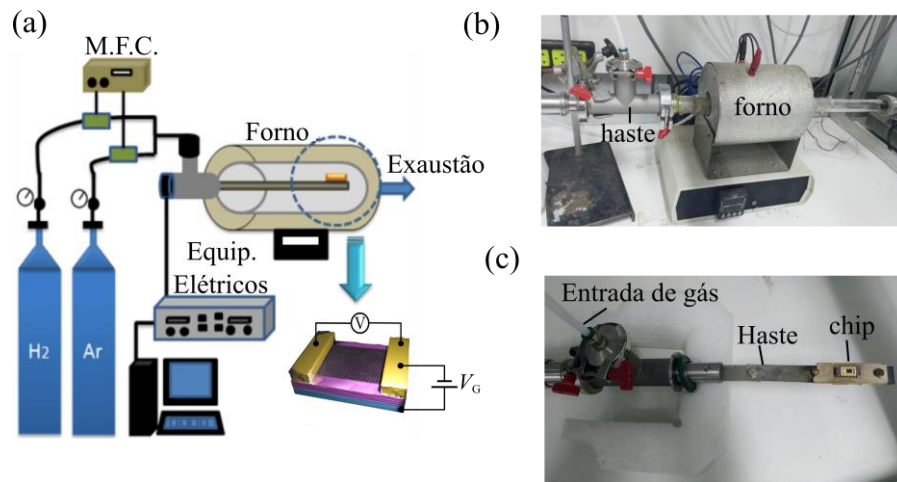


**Figura 3.6.** (a) Fotografia da haste contendo os cabos que fazem ligação com os equipamentos de medida e o suporte em cerâmica onde é encaixado o chip. (b) Fotografia do chip. (c) Esquema de como é feito a microssolda do dispositivo no chip.

### 3.3-Sistema de forno e gases

Todas as medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas em ambiente de atmosfera controlada. Para tanto, o sistema é constituído de um forno que contém um tubo de quartzo, no qual é inserida a haste com o dispositivo preparado. A estrutura constituída por forno e haste foi desenvolvida por estudantes do laboratório de nanomateriais. Os controladores de temperatura, bem como a haste, suportam uma variação de temperatura de 25°C até 200°C, permitindo que as medidas elétricas sejam realizadas com temperaturas que variam dentro desse intervalo. Acoplado ao sistema, há também controladores de fluxos de gases (*Mass Flow Controllers-M.F.C.*), o que torna possível investigar as propriedades elétricas da amostra exposta a diferentes condições de concentração de gases. Neste trabalho foi utilizado o Argônio (Ar) ultra puro como gás carreador, por ser um gás inerte e pouco reativo, e como gás teste foi usado o hidrogênio ( $H_2$ ) ultra puro. O sistema de controladores de fluxo permite diluir o hidrogênio a uma concentração mínima de 0.5%. Apesar do controle da temperatura e do fluxo

de gases no interior da câmara, o sistema opera unicamente a pressão ambiente. A figura 3.7 ilustra o sistema de medidas descrito acima.



**Figura 3.7.** (a) Sistema de controladores de gás, forno e medidas elétricas, em destaque o dispositivo inserido no forno. (b) Fotografia do forno. (c) Fotografia da haste com chip.

Após inseridos no sistema de medidas, todos os dispositivos preparados neste trabalho são submetidos ao mesmo processo de condicionamento, necessário para assegurar reprodutibilidade dos resultados obtidos, bem como para eliminar moléculas de água, impurezas e/ou outros gases contaminantes adsorvidos no grafeno [8,80,81]. Este procedimento consiste em submeter o dispositivo durante 8h a uma temperatura de 200°C, com fluxo constante de 300 sccm. Para todos os dispositivos estudados, nota-se nas medidas iniciais, anteriores ao condicionamento, que os contaminantes externos geram uma dopagem do tipo-p no grafeno, portanto, para alcançar o ponto de neutralidade de cargas, é necessário aplicar tensões de porta positivas. Porém, após o condicionamento, nota-se um deslocamento acentuado do ponto de neutralidade de cargas para regiões de  $V_G$  negativas, indicando uma dopagem tipo-n nos dispositivos de grafeno. Este comportamento já foi observado na literatura, e está relacionado com a ativação de defeitos na superfície do  $\text{SiO}_2$ , responsáveis por doar cargas para o grafeno [55,82].

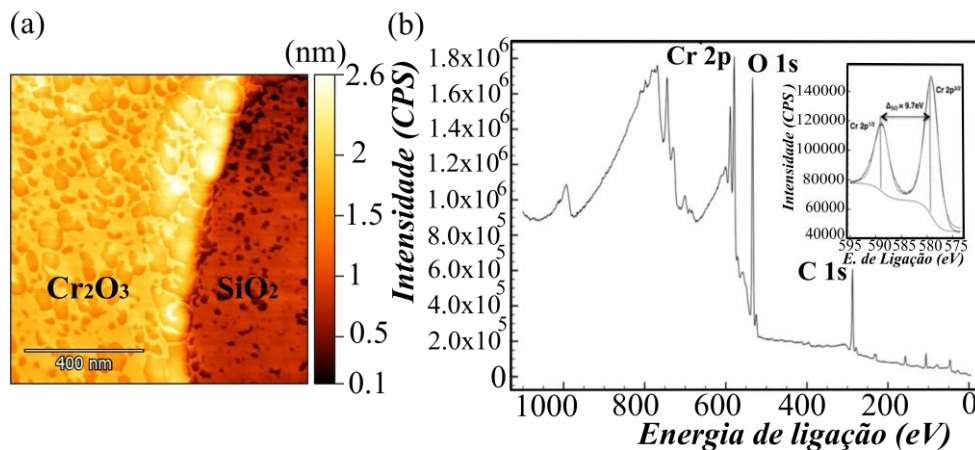
Devidamente condicionadas as amostras, foram realizadas medidas com o dispositivo exposto a 20% de hidrogênio, utilizando fluxo de 100 sccm de  $\text{H}_2$  em 400 sccm de Ar, variando a temperatura no intervalo de 25 a 200°C. De modo análogo, para estudar a influência da concentração do hidrogênio nas propriedades elétricas do dispositivo, foram realizadas medidas mantendo a temperatura da amostra em 200°C e variando a concentração de 0.5% a 50% de  $\text{H}_2$ .



### 3.4- Caracterização do Óxido de Cromo Formado Por Evaporação Térmica

A técnica de obtenção da camada de óxido de cromo descrita na seção 3.1 não favorece o controle da estequiometria do óxido formado, nem mesmo da estrutura depositada. O parâmetro controlável a partir da evaporação térmica é a espessura da camada depositada. A fim de estudar as características físicas do filme, foi evaporado termicamente 1nm de Cr sobre SiO<sub>2</sub>/Si. Note que a amostra a ser analisada possui a mesma espessura de Cr usada na maioria dos dispositivos apresentados neste trabalho. Essa amostra também foi exposta a condições de temperatura e pressão ambiente. Após esta exposição, a amostra foi caracterizada por microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscope- AFM*) e por meio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (*x-ray Excited Photoelectron Spectroscopy-XPS*).

A figura 3.8(a) mostra a topografia da imagem obtida por AFM para o óxido de cromo sobre SiO<sub>2</sub>/Si. Pode-se notar que a camada de óxido de 1nm é rugosa, e apresenta alguns poros em sua superfície. Este tipo de estrutura é esperado para finas camadas depositadas por evaporação térmica.



**Figura 3.8.** (a) Imagem de microscopia de força atômica para filme de 1nm de óxido de cromo. (b) Resultado da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x da amostra de 1nm de óxido de cromo.

A figura 3.8(b) mostra os resultados obtidos com as análises das medidas de XPS para o óxido de cromo. Através delas pode-se inferir a estequiometria da camada de óxido formada quando exposta a condições de temperatura e pressão ambientes. O espectro obtido apresenta picos de fotoelétrons que estão associados a Cr, O, C e Si. O inset da figura 3.8(b)

---

mostra um espectro com maior resolução na região do Cr 2p, com isso, pode-se determinar que a energia de ligação do pico associado a Cr 2p<sup>3/2</sup> está localizado no valor de 576.4eV e que a divisão da órbita de spin do nível 2p é 9.7 eV. Esses valores estão próximos suficientemente aos reportados na literatura associados ao Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que são respectivamente 576.9 eV e 9.8 eV [83]. Portanto, pode-se concluir que há formação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na amostra analisada.

As análises de XPS foram realizadas no laboratório de Física de Superfícies da UFMG em colaboração com o professor Edmar A. Soares.

# Capítulo 4

## Dopagem reversível causada pela interação de hidrogênio em transistores de efeito de campo de grafeno

O presente capítulo apresenta um estudo da interação do hidrogênio com dispositivos de grafeno contendo diferentes tipos de contatos metálicos, com o objetivo de mostrar como esse gás pode modificar as propriedades elétricas desses dispositivos. Mostraremos abaixo a forte dopagem local causada pelo  $H_2$  na interface metal-grafeno e como essa interação está vinculada às características da interface.

Como discutido previamente, trabalhos anteriores reportam que as propriedades elétricas dos dispositivos de grafeno são fortemente influenciadas pelos contatos metálicos [56,57,64–66,84,85]. A diferença entre as funções trabalho do grafeno e do contato podem gerar dopagens locais do tipo-p ou do tipo-n. Além da dopagem local, pode-se também modular a condução do grafeno através da aplicação do potencial de porta ( $V_G$ ), formando junções pn que se estendem ao longo do canal de condução. Cadore e outros estudaram a modulação da junção p-n em transistores de efeito de campo de grafeno na presença de hidrogênio molecular, em dispositivos confeccionados com contatos metálicos de Cr/Au [24], porém, o que será apresentado a seguir mostra que a resposta ao  $H_2$  pode mudar dependendo das características do contato metálico.

No presente capítulo, será apresentado um estudo da interação entre GFETs contendo contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e hidrogênio. Neste caso, mostraremos que ocorre formação

de um duplo ponto de neutralidade de cargas (*Charge Neutrality Point*-CNP) de forma controlada e reversível, observado nas curvas de resistência ( $R$ ) em função do potencial de porta ( $V_G$ ). Para explicar esse tipo de fenômeno, é preciso recorrer à interação que ocorre entre metal-grafeno. Sabe-se que os contatos metálicos podem estar fortes ou fracamente acoplados eletrostaticamente ao grafeno, como discutido no capítulo 2. Se a ligação for forte, porém sem causar modificação da estrutura de bandas do grafeno, dizemos que ocorre fixação da densidade de carga na região do grafeno sob os contatos metálicos. Este tipo de interação se manifesta como uma dopagem local dos contatos metálicos gerando uma assimetria nas curvas de transferência ( $R \times V_G$ ) [57], neste caso, as curvas apresentam um único ponto de neutralidade de cargas (*Charge Neutrality Point*-CNP). Porém, quando essa ligação grafeno-contato é mais fraca, não há fixação da densidade de carga, portanto, a região sob os contatos pode ser modulada pela aplicação de  $V_G$ , gerando a formação de duplo CNP nas curvas de  $R \times V_G$ ; exatamente o que ocorre quando os dispositivos com contatos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são expostos ao H<sub>2</sub>.

O presente capítulo encontra-se organizado da seguinte maneira: a primeira seção trata de um estudo da interação do hidrogênio com a interface metal-grafeno e o importante papel dos contatos metálicos (da característica da interface) nas propriedades elétricas do dispositivo de grafeno na presença de hidrogênio. A segunda seção traz uma análise das medidas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  para diferentes configurações de interface metal-grafeno. A terceira apresenta um estudo da histerese em GFETs quando expostos ao H<sub>2</sub>. A seção quatro vai tratar da influência da geometria do dispositivo na resposta ao H<sub>2</sub>. A seção 5 mostra uma forma de determinar o tipo de dopagem gerada para GFETs com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A sexta seção mostra um estudo da formação do duplo CNP variando parâmetros da atmosfera no qual o dispositivo foi inserido. A sétima seção trata da formação espontânea de duplo CNP de maneira irreversível para camadas mais espessas do óxido de cromo. Ao final do capítulo estão as conclusões e discussões a respeito dos resultados apresentados.

## 4.1- Influência dos contatos metálicos na interação com hidrogênio em dispositivos de grafeno

A primeira questão a ser respondida nesta seção é a importância dos contatos metálicos na interação com o hidrogênio. Sabe-se que é um efeito de interface, já relatado por Cadore e

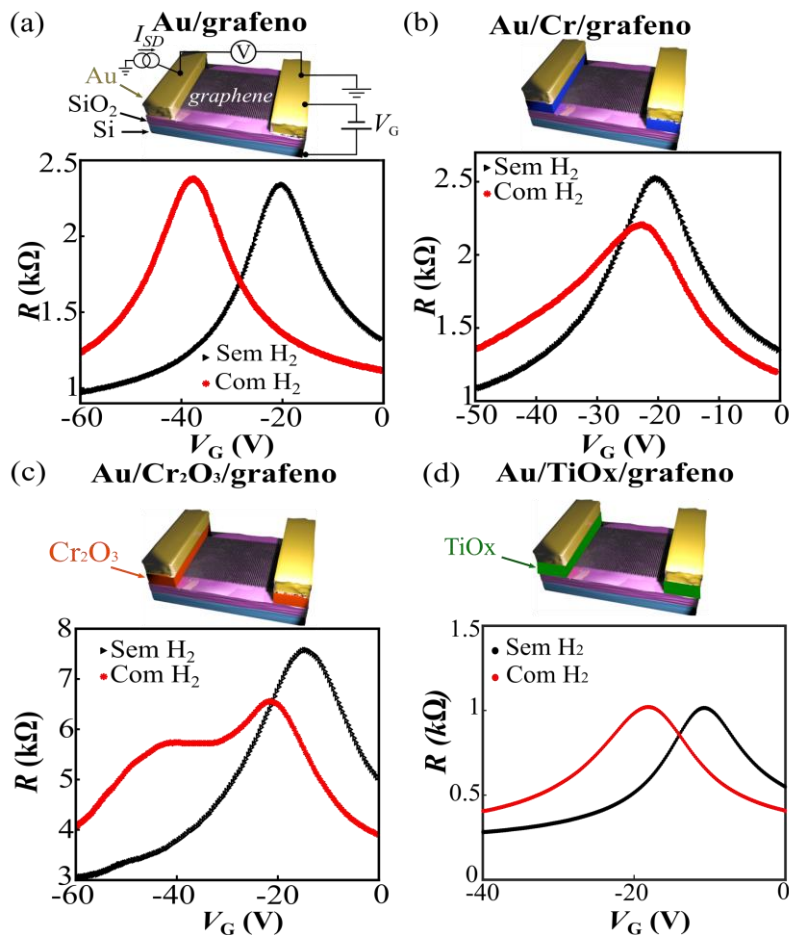
outros [24], e isso se tornará ainda mais claro no decorrer deste capítulo. A fim de investigar tal questão, foram realizadas medidas elétricas em dispositivos com diferentes tipos de contato metálico expondo-os ao hidrogênio. Todos foram submetidos a mesma condição de temperatura (200°C) e concentração de hidrogênio ( $[H_2]=20\%$ ), bem como mesmas condições de condicionamento da amostra descrito na metodologia. A figura 4.1 apresenta medidas de resistência em função do potencial de porta ( $R \times V_G$ ) para dispositivos com contatos metálicos de Au (30nm), Au (30nm)/Cr (1nm), Au (30nm)/TiO<sub>x</sub> (1nm) e Au (30nm)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1nm). Os *insets* acima de cada curva mostram um esquema da preparação dos dispositivos. As medidas elétricas apenas em atmosfera de Ar (300sccm) foram realizadas após condicionamento de 8h para todas as amostras, enquanto que as medidas com hidrogênio na câmara foram realizadas após 1h de exposição ao gás, para todos os dispositivos.

Em atmosfera de Argônio, todos os dispositivos a 200°C apresentam uma dopagem tipo-n, que possui ligação com a ativação dos defeitos na superfície do SiO<sub>2</sub> [80,82,86]. A aleatoriedade dos defeitos na superfície do SiO<sub>2</sub> gera uma variação no ponto de neutralidade de um dispositivo para o outro, como apresentam as curvas sem H<sub>2</sub> para todas as amostras na figura 4.1. Há uma outra característica em comum entre as curvas em atmosfera de Ar apresentadas abaixo: para todos os quatro diferentes contatos metálicos pode-se notar uma assimetria nas curvas de  $R \times V_G$ . Como foi dito anteriormente, o grafeno apresenta condução ambipolar, portanto, para valores a esquerda do ponto de neutralidade, a condução elétrica no grafeno se dá por buracos (cargas positivas) enquanto do lado direito do ponto de neutralidade a condução se dá por elétrons (cargas negativas). Como as curvas de transferência apresentam um acréscimo na resistência do lado direito do CNP, isso indica um espalhamento preferencial de elétrons, e portanto, que os contatos metálicos exercem uma dopagem local do tipo-p no grafeno [24,56,65].

Ao expor os dispositivos ao H<sub>2</sub>, observa-se para os dispositivos com contatos metálicos de Au (figura 4.1(a)) e Au/Cr (figura 4.2(b)) uma inversão na assimetria das curvas, mais pronunciada para o caso de contatos de Au/Cr. Essa inversão indica um espalhamento preferencial de buracos, portanto, os contatos elétricos, deste modo, exercem uma dopagem local do tipo-n. Esse tipo de fenômeno foi estudado por Cadore e outros [24], que em seu trabalho observou uma modulação da junção p-n em dispositivos de grafeno na presença do H<sub>2</sub>.

Por outro lado, os dispositivos com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando expostos ao H<sub>2</sub> apresentam a formação de dois pontos de neutralidade, a curva então toma a forma de

“M”, como pode-se ver na figura 4.1(c). O surgimento de dois pontos de neutralidade de carga se dá quando existem duas regiões adjacentes no grafeno com diferentes densidades de carga. Com o objetivo de estudar a influência de algum outro óxido metálico na interação com hidrogênio, foram realizadas medidas em amostras preparadas com contatos metálicos de TiOx, apresentada na figura 4.1(d). Para este caso observam-se as mesmas características na curva com H<sub>2</sub> dos dispositivos com contatos metálicos de Au/Cr e Cr. Portanto, pode-se dizer que a formação do segundo ponto de neutralidade não é uma característica comum para todos os óxidos metálicos quando a amostra é exposta ao H<sub>2</sub>.

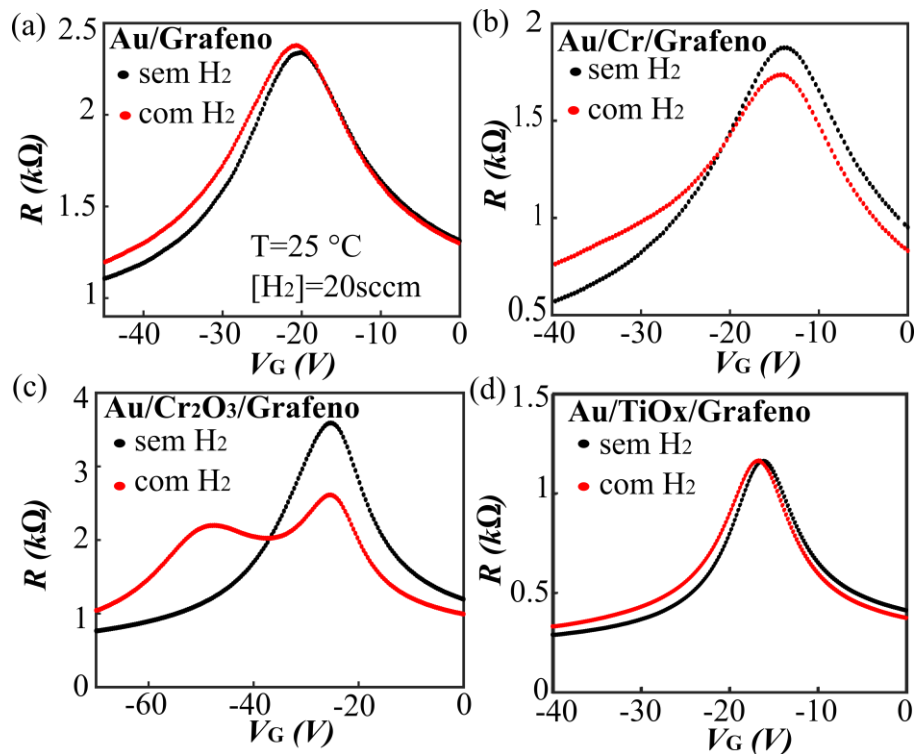


**Figura 4.1.** Medidas realizadas entre dois terminais de resistência ( $R$ ) em função do potencial de porta  $V_G$ , realizadas a  $T=200$  °C, em atmosfera contendo 500 sccm de Ar (curva preta) e também após 1h de exposição a  $[H_2]=20\%$  diluído em Ar (curva vermelha) para dispositivos com os seguintes tipos de contatos metálicos: (a) Au/Grafeno, (b) Au/Cr/Grafeno, (c) Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Grafeno e (d) Au/TiOx/Grafeno. Os insets sobre cada curva mostram o tipo de contato metálico usado na fabricação do dispositivo.

É necessário enfatizar que todas as medidas foram realizadas mantendo fixa a corrente aplicada entre os terminais de  $I_{SD}=1\mu A$ . Esse valor da corrente é considerado um valor baixo,

o que sugere que os dois pontos de neutralidade de carga não surgem devido a cargas presas na vizinhança do dreno na interface grafeno-SiO<sub>2</sub>, como reportado por Chiu H. e outros [87].

Pode-se observar também um deslocamento do ponto de neutralidade para potenciais mais negativos nas curvas de transferência para todos os tipos de contatos metálicos estudados. Esse deslocamento indica que há transferência de elétrons para os dispositivos de grafeno, que difere de um tipo de contato para o outro, como pode-se observar na figura 4.1. Porém, quando analisadas as medidas obtidas em temperatura ambiente, o deslocamento diminui consideravelmente, como mostra a figura 4.2. As curvas de  $R \times V_G$  com H<sub>2</sub> para todos os tipos de contato estudados não apresentam deslocamento significativo para potenciais mais negativos, desse modo, pode-se dizer que esse efeito de transferência de carga é um fenômeno termicamente ativado.

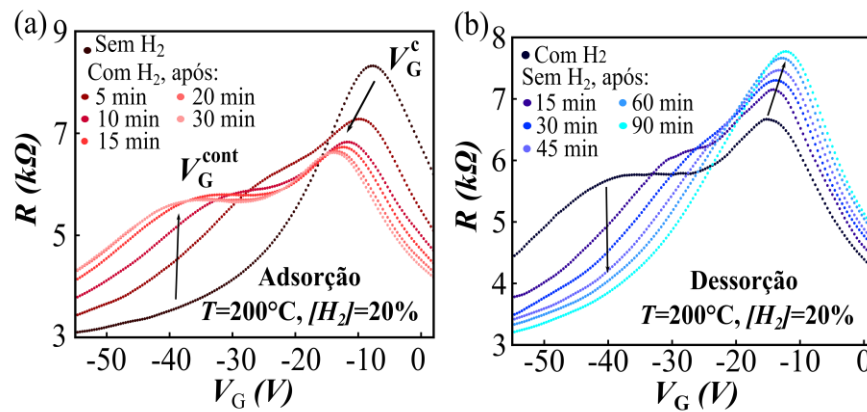


**Figura 4.2.** Medidas de Resistência ( $R$ ) em função do potencial de porta ( $V_G$ ) realizadas entre dois terminais nos dispositivos em temperatura ambiente e atmosfera de Ar (curva preta) e também em exposição a  $[H_2]=20\%$  de H<sub>2</sub> diluídos em Ar (curva vermelha). No caso das curvas com H<sub>2</sub>, as medidas apresentadas são realizadas após 1h de exposição ao gás. As medidas são realizadas em dispositivos contendo contatos metálicos de (a) Au/Grafeno, (b) Au/Cr/Grafeno, (c) Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Grafeno e (d) Au/TiOx/Grafeno.

Trabalhos anteriores justificam essa transferência com a dissociação do H<sub>2</sub> e sua interação com o canal de grafeno, que neste caso, causariam mudanças permanentes no grafeno [35,88,89]. Porém, os resultados obtidos e apresentados por Cadore e outros [24], mostram total

reversibilidade nas curvas de  $R \times V_G$  ao interromper o fluxo do  $H_2$  nos casos da modulação da junção p-n (inversão da assimetria das curvas). Portanto, pode-se descartar processos associados a hidrogenação. Essa reversibilidade ocorre inclusive para o caso em que há formação do duplo ponto de neutralidade, como mostram os resultados a seguir.

A figura 4.3(a) retrata a evolução do segundo ponto de neutralidade quando o dispositivo é exposto ao  $H_2$ . Inicialmente, a curva de  $R \times V_G$  na ausência de  $H_2$  apresenta um único ponto de neutralidade, denominado  $V_G^c$ , (este ponto indica o valor de  $V_G$  necessário para atingir o CNP do grafeno) o índice “c” se refere ao canal de condução, ou seja, este único ponto de neutralidade de cargas está associado a modulação do nível de Fermi da região de grafeno do canal de condução. Ao inserir  $H_2$  na câmara, é possível notar a formação do segundo ponto de neutralidade a partir dos primeiros 5 min de exposição ao gás. No decorrer do tempo, há um afastamento do segundo ponto de neutralidade em relação ao primeiro, até o ponto indicado por  $V_G^{cont}$ , valor do potencial de porta no qual o segundo ponto de neutralidade se estabiliza, o índice “cont” é uma referência a modulação do nível de Fermi na região dos contatos metálicos, que será melhor explicado no decorrer do texto.



**Figura 4.3.** Medidas de  $R \times V_G$  realizadas entre dois terminais para GFET com contatos metálicos de  $Au/Cr_2O_3$ , realizadas a  $T=200^\circ C$ . (a) Medidas realizadas durante o período de adsorção de  $H_2$ . Curva sem  $H_2$  realizada a 500sccm de Ar. (b) Medidas realizadas durante o período de dessorção do  $H_2$ .

A figura 4.3(b) mostra o comportamento das curvas de  $R \times V_G$  quando interrompemos o fluxo do  $H_2$ . Durante o processo de dessorção do gás observa-se que o segundo ponto de neutralidade desaparece. Contudo, como se observa nas medidas realizadas, ao interromper o fluxo de  $H_2$ , há um deslocamento global do(s) CNP(s) para valores menos negativos de  $V_G$ , que indica a reversibilidade no fenômeno de transferência de carga.



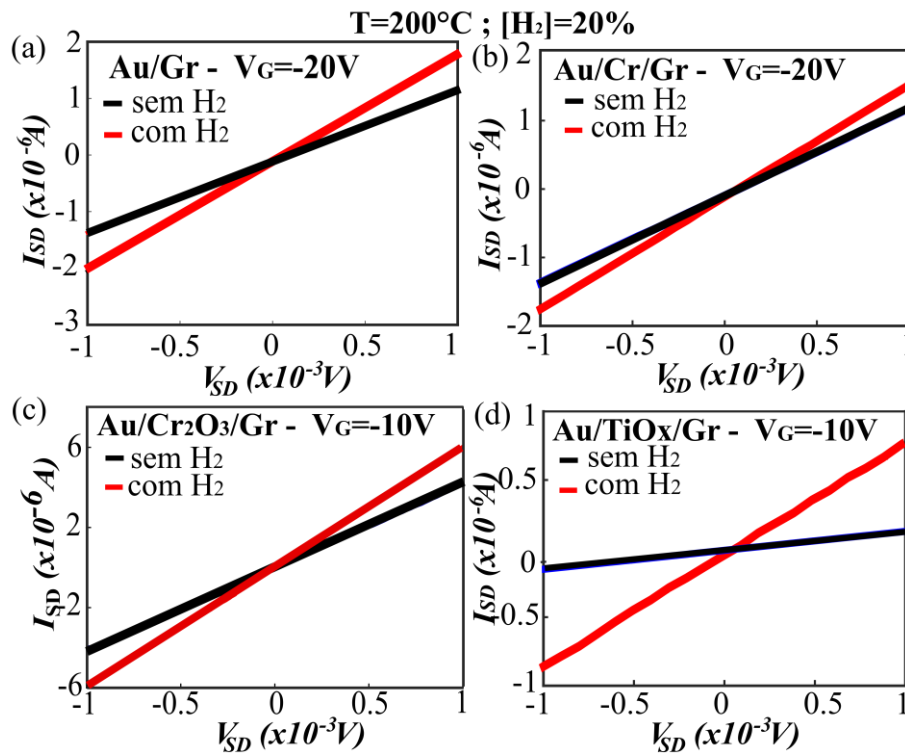
É importante ressaltar que todos os dispositivos foram preparados com mesmos parâmetros geométricos, onde o comprimento do canal de condução foi mantido em  $L=1\ \mu\text{m}$ , o comprimento do contato metálico  $d=1\ \mu\text{m}$  e a largura do canal fixada em  $W=3\ \mu\text{m}$ . Com isso, elimina-se a contribuição de fatores associados a geometria da amostra. Deste modo, as diferentes respostas ao  $\text{H}_2$  podem ser interpretadas levando-se em conta unicamente a diferenciação na interface metal-grafeno.

Por consequência da análise dos resultados apresentados até aqui, pode-se concluir que na interação com  $\text{H}_2$  ocorrem três fenomenologias distintas: para contatos metálicos de Au, Au/Cr e Au/TiO<sub>x</sub> observou-se a modulação da junção p-n do grafeno, que se manifesta com a inversão da assimetria das curvas de  $R \times V_G$ ; para contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> há a formação de duplo CNP na interação com  $\text{H}_2$ , enquanto que, paralelamente a esses dois casos, todos os dispositivos apresentam um deslocamento do CNP termicamente ativado, como foi discutido na figura 4.2.

#### 4.2- $I_{SD} \times V_{SD}$ para diferentes configurações de interface metal-grafeno

A transferência de carga que ocorre na região contato-grafeno é conhecida por influenciar na magnitude da resistência de contato em dispositivos de grafeno [14]. Mudanças na resistência do contato podem ser influenciadas pela aplicação do potencial de porta, que varia a densidade de estados na interface metal-grafeno, bem como pela probabilidade de tunelamento dos portadores de carga nesta interface. Essa probabilidade de tunelamento pode inclusive dominar a transferência de carga do metal para o grafeno em contatos ôhmicos [14,90]. Além disso, mudanças na probabilidade de transição (capacidade do elétron de atravessar a barreira de potencial na interface metal-grafeno) pode mudar o comportamento dos contatos metálicos de ôhmico para não-ôhmico, e alguns trabalhos relatam que essa mudança pode acarretar na observação de múltiplos picos [90–92]. Por essa razão, foi investigado também se os contatos metálicos continuavam a apresentar um comportamento ôhmico quando expostos ao  $\text{H}_2$ . Para isso, foram realizadas medidas de corrente em função do potencial aplicado entre dois terminais ( $I_{SD} \times V_{SD}$ ) mantendo fixo o valor do potencial de porta ( $V_G$ ), como mostra a figura 4.4. As medidas foram realizadas para todos os diferentes contatos metálicos estudados, numa mesma condição de temperatura, mantida a  $200^\circ\text{C}$  e concentração de  $\text{H}_2$ , mantida em  $[\text{H}_2]=20\%$ .

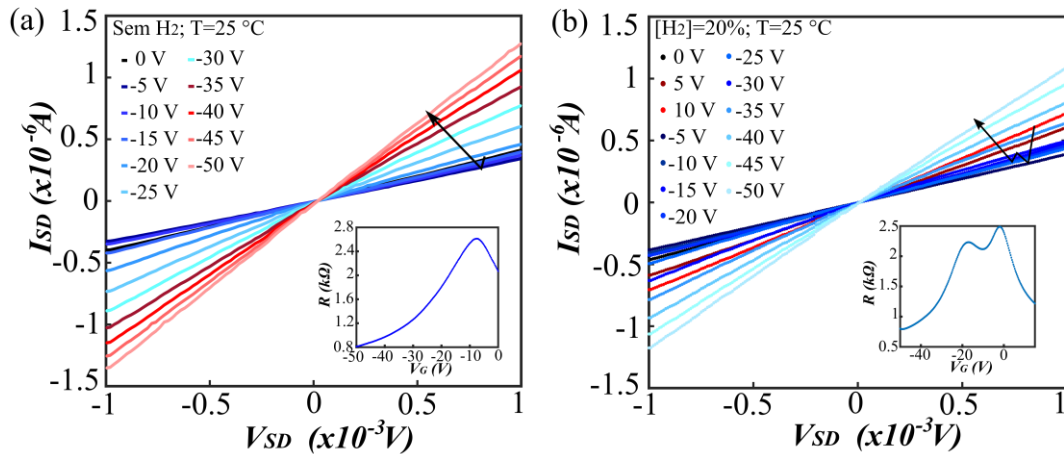
Quando as medidas são realizadas na presença de Argônio, as curvas apresentam um comportamento linear para todos os casos analisados (curvas pretas). Esse comportamento não é afetado ao inserir hidrogênio molecular na câmara (curvas vermelhas). Note que os valores de  $V_G$  escolhidos para realização das medidas foram tomados nas proximidades do ponto de neutralidade de cargas na ausência de  $H_2$ . As medidas apresentam um acréscimo na corrente para todos os casos na presença do hidrogênio, isso se deve pelo afastamento do ponto de neutralidade, associado a transferência de carga discutida anteriormente (vide figura 4.1), que por sua vez, gera uma redução na resistência medida. É importante mencionar também que o comportamento ôhmico, inclusive para contatos contendo óxidos metálicos, indica que não há formação de barreira Schotky nesses dispositivos. Conseqüentemente, pode-se dizer que o aparecimento de múltiplos CNPs apresentados neste trabalho não possui nenhuma relação com uma possível modificação da natureza ôhmica dos contatos metálicos em grafeno.



**Figura 4.4.** Medidas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  realizadas a 200°C, na presença de Ar (curvas pretas) e 20% de  $H_2$  (curvas vermelhas) para dispositivos com contatos metálicos de (a)Au, (b)Au/Cr, (c)Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (d)Au/TiOx.

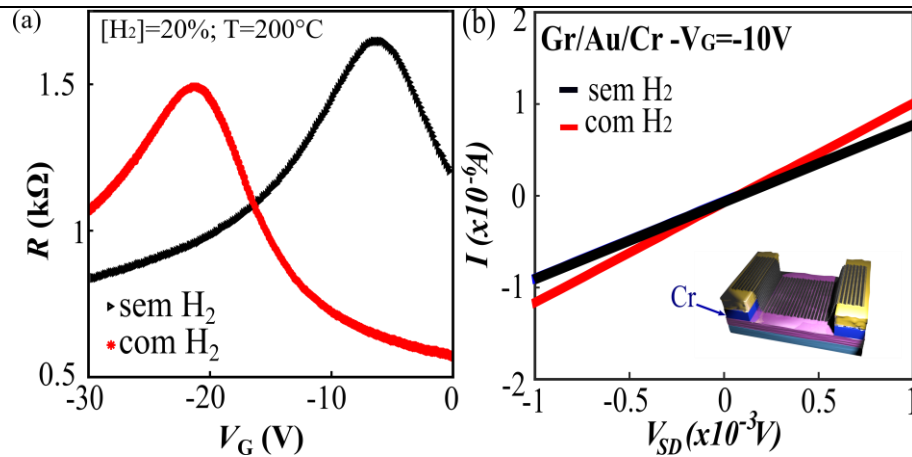
A figura 4.5 traz em mais detalhes as curvas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  para diferentes valores de  $V_G$  realizadas em dispositivos com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde é possível observar o comportamento ôhmico ao aplicar diferentes valores de  $V_G$ , para os dois casos apresentados:

sem hidrogênio (figura 4.5(a)) e com H<sub>2</sub> (figura 4.5(b)). Note que na figura 4.5(a) há um único ponto em que a inclinação da reta é mínima, indicando apenas um ponto de neutralidade em  $V_G = -10V$ , em concordância com as curvas de  $R \times V_G$  no inset desta mesma figura. No caso da figura 4.5(b), há dois pontos em que a inclinação da curva diminui (a corrente diminui), indicando dois pontos de neutralidade, assim como mostra a curva de  $R \times V_G$  no *inset* desta figura.



**Figura 4.5.** (a) Medidas de Corrente em função do potencial aplicado entre dois terminais ( $I_{SD} \times V_{SD}$ ) na presença de Ar, realizada a  $T=25^\circ C$ , para diferentes valores de  $V_G$  aplicado, no inset uma curva da resistência  $R$  em função do potencial de porta  $V_G$  para o mesmo dispositivo nas mesmas condições. (b) Medidas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  na presença de 20% de hidrogênio, realizada a  $T=25^\circ C$ , para diferentes valores de  $V_G$ , o inset trás uma medida de  $R \times V_G$  na mesma condição de concentração de hidrogênio.

A posição do grafeno na configuração dos GFETs, ou seja, se ele está posicionado acima ou abaixo dos contatos metálicos, também foi investigada. O objetivo é averiguar se o H<sub>2</sub> é capaz de penetrar também na interface Grafeno/Au, com o grafeno sobre os contatos metálicos. Portanto, foram preparados dispositivos transferindo mecanicamente o grafeno sobre os contatos metálicos de Au/Cr, como apresentado na seção 3.3, formando a estrutura Grafeno/Au/Cr/SiO<sub>2</sub>/Si (veja o *inset* da figura 4.6(b)). De modo análogo ao apresentado para o grafeno posicionado abaixo dos contatos, as medidas na presença de Ar apresentam uma dopagem do tipo-n a 200°C (note a posição do CNP em  $V_G = -5V$ ), devido aos defeitos ativados no SiO<sub>2</sub>.



**Figura 4.6.** (a) Medidas de  $R \times V_G$  para dispositivos de grafeno sobre os contatos metálicos de Au/Cr (inset de (b) realizadas a  $200^\circ\text{C}$ , em atmosfera de Ar (curva preta) e também com  $[\text{H}_2]=20\%$  inseridos na câmara (curva vermelha). Em (b) medidas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  em Ar (curva preta) e em atmosfera contendo  $[\text{H}_2]=20\%$  (curva vermelha), para  $V_G=-10\text{V}$ .

Observe que também há uma assimetria nas curvas, como mostra a figura 4.6, indicando que os contatos de Au, em contato direto com grafeno, geram uma dopagem local do tipo-p nesses dispositivos, resultado semelhante ao apresentado para os demais dispositivos estudados neste trabalho. Ao adicionar hidrogênio na câmara, assim como aconteceu para os casos estudados anteriormente para contatos de Au, Au/Cr, Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/TiOx, nota-se que há um deslocamento significativo de aproximadamente 20V para potenciais mais negativos do CNP, somado a inversão da assimetria nas curvas. Este resultado reforça que o hidrogênio pode penetrar na interface grafeno-contato, independentemente da posição do grafeno (sob ou sobre os contatos metálicos). Além do mais, o deslocamento do CNP é da mesma ordem do deslocamento observado na presença de hidrogênio para dispositivos com contatos metálicos de Au puro sobre o grafeno (figura 4.1(a)), note que neste caso o grafeno também está em contato direto com Au, mais uma evidência de que os tipos dos contatos metálicos de fato influenciam na transferência de carga.

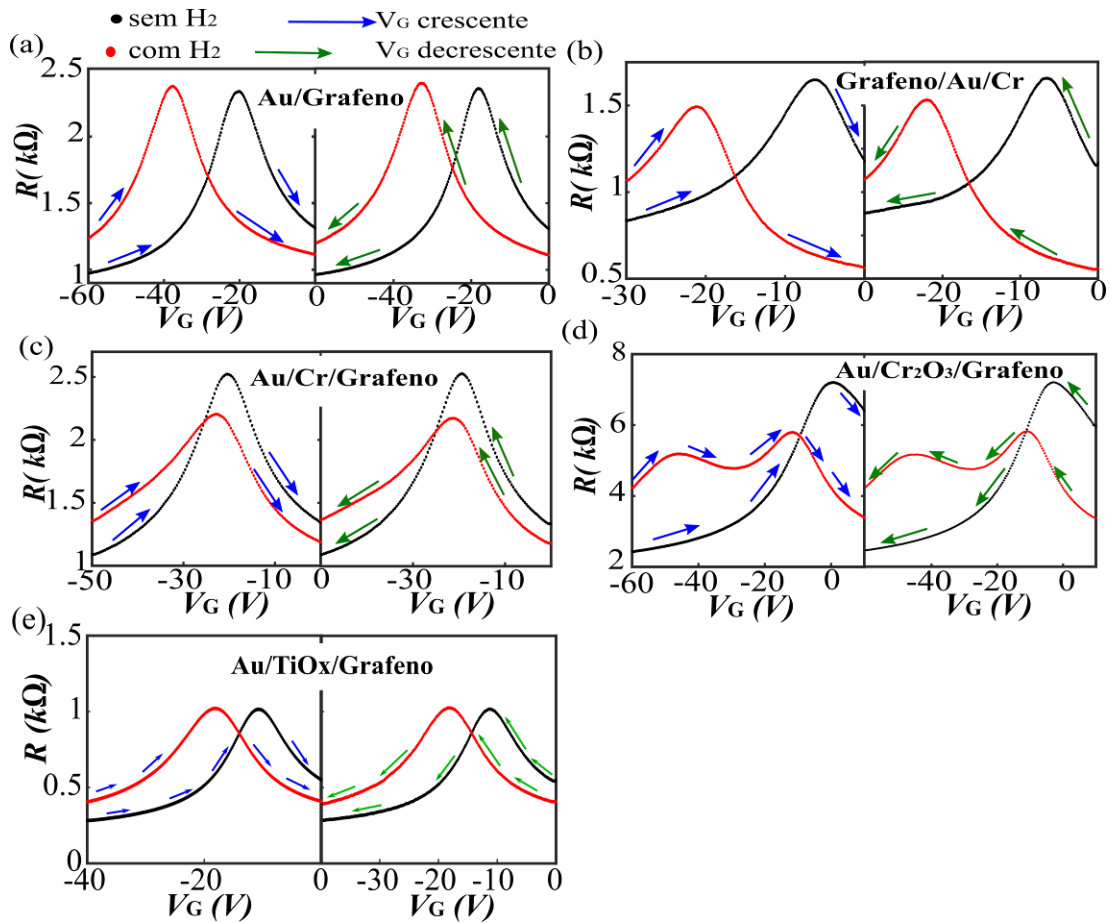
É possível observar na figura 4.6(b) que a posição do grafeno nos GFETs não afetou o comportamento ôhmico do dispositivo quando medido em atmosfera de Argônio (curva preta). Após 1h de exposição a  $[\text{H}_2]=20\%$ , as medidas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  continuam apresentando um carácter ôhmico (curva vermelha). Portanto, os resultados apresentados nesta seção demonstram que nenhuma das configurações dos dispositivos de grafeno estudados neste trabalho apresentaram alteração do comportamento ôhmico observado nas medidas elétricas, quando expostos ao hidrogênio molecular.

### 4.3- Histerese em GFETs quando expostos ao H<sub>2</sub>

O surgimento do duplo-CNP ou mesmo a modulação da junção p-n, onde ocorre a fixação da densidade de cargas, foram investigadas por meio das medidas de histerese para todos os tipos de dispositivos apresentados até então. As curvas de  $R \times V_G$  foram realizadas a temperatura  $T=200^\circ\text{C}$  para  $[\text{H}_2]=20\%$ , apresentadas na figura 4.7. As curvas da esquerda de cada item foram realizadas varrendo o potencial de porta ( $V_G$ ) no sentido crescente, enquanto nas curvas da direita as medidas foram realizadas no sentido decrescente da varredura de  $V_G$ , indicado com as setas sobre cada uma delas.

Comparando as curvas da direita e da esquerda da figura 4.7 para cada tipo de contato metálico estudado, nota-se que não há significativa diferença entre elas. Primeiramente, as características de ambas as curvas são preservadas, com e sem H<sub>2</sub>, independentemente da direção da varredura do potencial. Outra questão é que os dois pontos de neutralidade na presença do H<sub>2</sub> continuam presentes mesmo invertendo a direção da varredura do potencial, como mostra a figura 4.7(d).

Bartolomeo e outros [73] investigaram a formação do duplo pico em dispositivos cuja estrutura se assemelha a estudada neste trabalho, formada por Au/Cr/grafeno/SiO<sub>2</sub>/Si. Neste caso, usando-se de canais de condução mais longos, da ordem de  $L=10\mu\text{m}$ . Os resultados apresentados mostram que o segundo ponto de neutralidade aparece devido a cargas presas na interface SiO<sub>2</sub>/grafeno, que gerariam um acúmulo de cargas na região próxima ao eletrodo metálico, responsável pelo surgimento do segundo pico presente nas curvas de histerese. De modo semelhante a este trabalho, a formação do segundo CNP também está associado a histerese em dispositivos com contatos metálicos de Ti. Nesse caso, a posição do primeiro ponto de neutralidade permanece inalterada, enquanto que o segundo ponto de neutralidade sofre um afastamento a medida que se aumenta o potencial aplicado entre os terminais fonte e dreno [87].



**Figura 4.7.** Medidas de  $R \times V_G$  realizadas a  $200^\circ\text{C}$  em ambiente contendo 500sccm de Argônio (curva preta) e com 20% de hidrogênio (curva vermelha). À direita,  $V_G$  varia no sentido do seu crescimento, indicado com as setas azuis sobre as curvas. À esquerda,  $V_G$  varia no sentido do seu decréscimo, indicado com as setas verdes sobre cada curva. Essas medidas foram realizadas em GFETs fabricados com contatos metálicos de (a) Au/grafeno, (b) grafeno/Au/Cr, (c) Au/Cr/grafeno, (d) Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/grafeno e (e) Au/TiOx/grafeno.

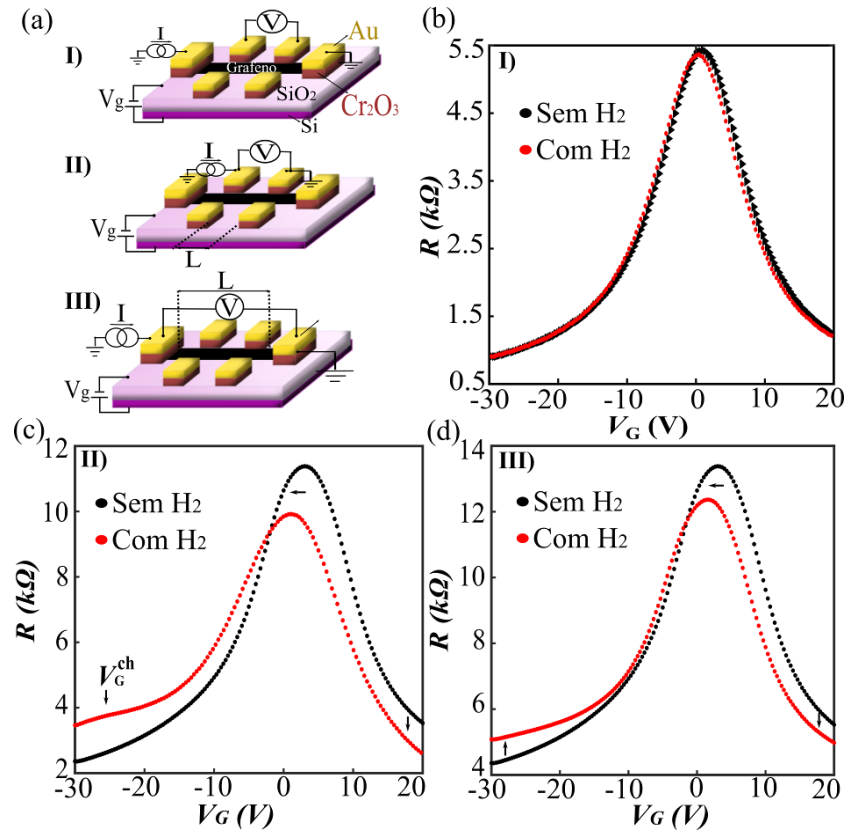
As medidas apresentadas na figura 4.7, onde não se observa o fenômeno de Histerese para as configurações de dispositivos analisadas, mostram que o surgimento do segundo ponto de neutralidade de cargas, apresentado na figura 4.1(c), não possui ligação com cargas presas na interface grafeno-SiO<sub>2</sub>, o que também é uma evidência de que os dois CNPs possuem relação com fenômenos de transferência de carga na interface grafeno-contato.

## 4.4-Influência da geometria dos contatos metálicos na formação do duplo-CNP

Esta seção tem como objetivo apresentar a influência dos parâmetros geométricos do dispositivo na interação com  $H_2$ , e sua relação com a formação do duplo-CNP. Para avaliar a influência dos parâmetros geométricos do dispositivo na detecção do hidrogênio, foram preparados dispositivos na geometria não-invasiva, com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. É conhecido que a assimetria das curvas de  $R \times V_G$  não são afetadas na presença do hidrogênio para amostras com contatos metálicos de Au/Cr na geometria não-invasiva [24], esses resultados apresentam um forte indicativo de que a interação do hidrogênio com o dispositivo se dá na interface contato-grafeno, por isso é importante investigar se a formação do segundo ponto de neutralidade de cargas também segue a mesma premissa, e por sua vez, ter mais uma evidência experimental da região onde o hidrogênio interage com o dispositivo.

Como indicado na figura 3.5, em dispositivos preparados na geometria não-invasiva a corrente elétrica flui majoritariamente pelo canal de condução; com isso, é possível notar nas curvas de  $R \times V_G$  que a assimetria gerada devido a dopagem local causada pelos contatos diminui significativamente. Essa diminuição pode ser observada ao comparar as curvas da figura 4.1(c) com a figura 4.8(b), ambas sem  $H_2$ . Ressaltando que esta amostra também passou pelo mesmo processo de condicionamento descrito na seção 3.3, e as medidas sem  $H_2$  foram realizadas nas mesmas condições de temperatura (200°C) e fluxo de Ar (500sccm).

A figura 4.8(a) mostra as três configurações em que foram realizadas medidas no dispositivo. A primeira delas (figura 4.8 (a)-I) ilustra a configuração da medida realizada entre os quatro terminais, onde aplica-se a corrente entre os terminais mais externos enquanto se monitora a queda de potencial entre os dois terminais mais internos. A figura 4.8(b) apresenta as curvas de  $R \times V_G$  realizada entre quatro terminais, onde é possível notar que a mudança na presença do  $H_2$  é muito pequena. Este é um forte indicativo de que a formação do duplo CNP está associada a reações na interface grafeno-contato, como mencionado na seção 4.1.



**Figura 4.8.** (a) I-Configuração das medidas elétricas realizadas entre quatro terminais em GFETs com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na geometria não-invasiva. II- Configuração de medidas realizadas entre os dois terminais mais próximos (comprimento do canal de condução  $L=7\mu\text{m}$ ). III-Configuração das medidas realizadas entre os dois terminais mais afastados (comprimento do canal de condução  $L=15\mu\text{m}$ ). (b) Curvas de  $R \times V_G$  realizadas a  $T=200^\circ\text{C}$  em Ar (curva preta) e com concentração de  $[\text{H}_2]=20\%$  (curva vermelha), realizadas entre quatro terminais na geometria não invasiva. (c) Curvas de  $R \times V_G$  realizadas entre dois terminais mais próximos, em atmosfera de Ar (curva preta) e 20% de H<sub>2</sub> (curva vermelha). (d) Curvas de  $R \times V_G$  realizadas entre dois terminais mais afastados, em atmosfera de Ar (curva preta) e 20% de H<sub>2</sub> (curva vermelha).

Como o dispositivo estudado também possui contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, espera-se que ao medir entre apenas dois terminais haja formação do segundo CNP na presença de H<sub>2</sub>, por isso foram realizadas medidas entre os dois terminais mais próximos, cuja distância entre eles, representado por  $L$  (comprimento do canal de condução), é de  $L=7\mu\text{m}$ , como indicado na figura 4.8(a)-II. De maneira análoga, foram realizadas medidas para os dois terminais mais afastados, indicado na figura 4.8(a)-III cuja distância entre os terminais é de  $L=15\mu\text{m}$ .

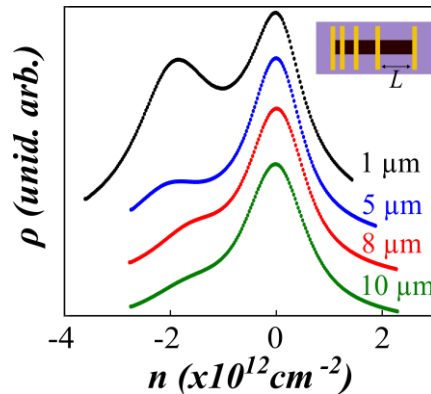
As curvas de  $R \times V_G$  em atmosfera de Argônio realizadas entre dois terminais apresentam um acréscimo na resistência e um aumento sutil da assimetria existente entre o lado direito e esquerdo ao ponto de neutralidade de cargas, como era esperado. Ao realizar as medidas entre



os dois terminais próximos, cuja configuração está ilustrada na figura 4.8(a)-II, é possível observar a formação do segundo ponto de neutralidade de cargas após 1 hora de exposição ao  $H_2$  nas medidas apresentadas na figura 4.8(b). No entanto, o segundo CNP, indicado na figura por  $V_G^{Ch}$ , manifesta-se com intensidade bem menor que no caso de dispositivos preparados com canal de condução de comprimento  $L=1\mu m$ , sugerindo que há uma dependência também da formação dos dois pontos de neutralidade com o comprimento do canal de condução.

Ainda para investigar a resposta ao  $H_2$  com a distância entre os terminais medidos, foram realizadas curvas de  $R \times V_G$  para os terminais mais afastados. Neste caso, não é perceptível o segundo ponto de neutralidade na faixa de  $V_G$  medido. Contudo, observa-se uma sutil resposta ao  $H_2$ , vista na inversão da assimetria das curvas. Além disso, para ambos os casos das medidas realizadas entre dois terminais é possível notar um pequeno deslocamento do ponto de neutralidade de aproximadamente mesma ordem para ambos os casos ( $\Delta V_G \approx 2.5V$ ).

Os resultados apresentados na figura 4.8 motivaram um estudo da influência da geometria do contato e do canal de condução na formação do duplo-CNP. Para tanto, foram preparados dispositivos na forma invasiva (que atravessa o grafeno) contendo diferentes comprimentos de canal de condução, mantendo fixados parâmetros como a largura do canal  $W=3\mu m$  e o comprimento dos contatos metálicos  $d=1\mu m$ ; o *inset* da figura 4.9 apresenta um esquema de como foi confeccionado o dispositivo. Todas as medidas foram realizadas entre dois terminais para cada comprimento de canal  $L$ , que varia entre  $L=1\mu m$  e  $L=10\mu m$ . As medidas apresentadas são de resistividade, dado por  $\rho = RW/L$ , onde  $R$  é a resistência medida,  $W$  a largura do canal de condução e  $L$  o comprimento do canal; em função da densidade de portadores de carga que pode ser obtida por  $n = C(V_G - V^{CNP})/e$  (obtida na seção 2.3), onde  $C$  é a capacitância por unidade de área do capacitor formado por Si, 300 nm de  $SiO_2$  e grafeno,  $V_G$  é o valor do potencial de porta aplicado,  $V^{CNP}$  é o valor do potencial aplicado no primeiro ponto de neutralidade de cargas. Essa normalização utilizada implica em centralizar o CNP da direita (denominado CNP principal) em  $n = 0\text{ cm}^{-2}$ . As curvas encontram-se deslocadas no eixo da resistividade; a função dessa normalização é proporcionar uma melhor visualização da evolução do segundo ponto de neutralidade com o comprimento do canal. As medidas apresentadas na figura 4.9 foram realizadas a temperatura ambiente após 1h de exposição a 20% de hidrogênio.



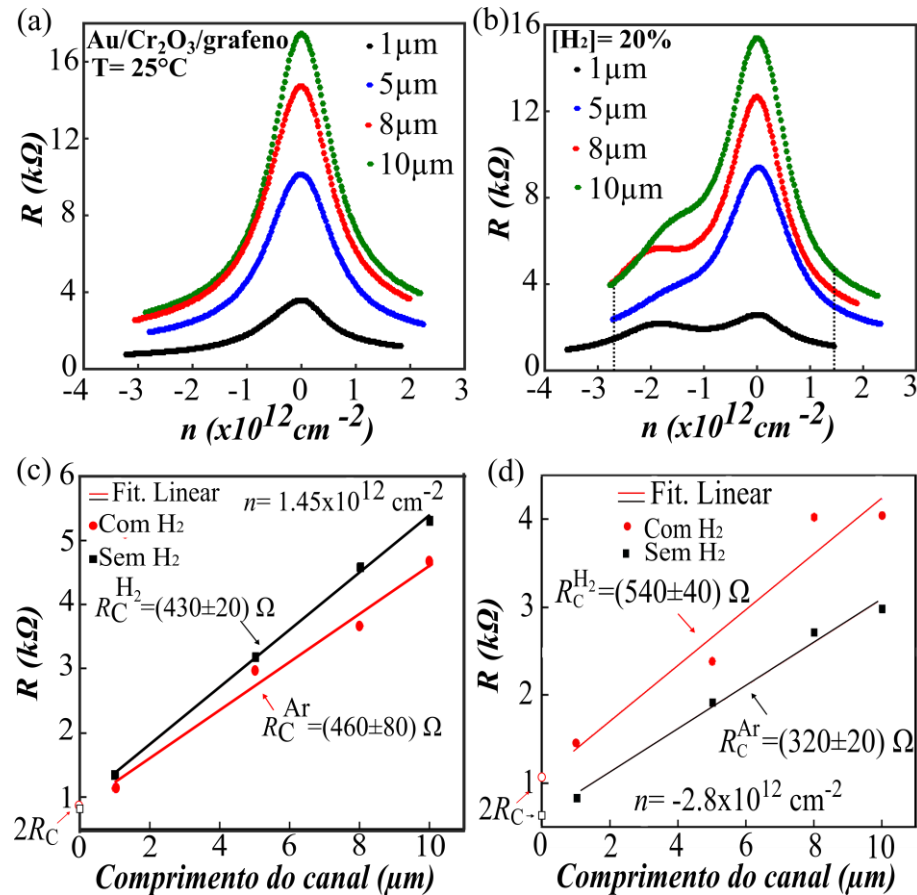
**Figura 4.9.** Curva de resistividade ( $\rho$ ) em função da densidade de portadores ( $n$ ) para GFET com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado com diferentes comprimentos de canal ( $L$ ), com  $W=3\mu\text{m}$  e  $d=1\mu\text{m}$ . Todas as medidas apresentadas foram realizadas na presença de H<sub>2</sub> durante 1h de exposição ao gás, com [H<sub>2</sub>]=20%, a temperatura ambiente ( $T=25^\circ\text{C}$ ).

Os resultados apresentados na figura 4.9 mostram claramente uma evolução do segundo ponto de neutralidade à medida que o comprimento do canal de condução reduz. Assim como observado na figura 4.8, esses resultados estão em acordo com a hipótese de que quanto menor o comprimento do canal de condução mais evidente o efeito de dopagem devido aos contatos metálicos, por isso a formação do segundo CNP se torna mais evidente para contatos mais curtos [70,71,76].

É possível ainda retirar informações relevantes das medidas realizadas para diferentes comprimentos de canal. Para isso, a análise deverá ser realizada na curva sem a normalização no eixo da resistividade, com apenas a normalização no eixo de  $V_G$ . É possível observar que a resistência diminui diretamente para canais de condução mais curtos nas medidas realizadas em atmosfera de Ar, como mostra a figura 4.10(a), fato que corrobora com os resultados anteriores que apresentam também essa diminuição na resistência, e com isso a contribuição da região do canal de condução se torna mais significativa [70,71,76]. A figura 4.10(b) obtida na presença de hidrogênio também segue um comportamento semelhante, porém com o surgimento do segundo CNP.

Contudo, é possível ainda retirar informações de como o hidrogênio afeta a resistência dos contatos metálicos. Para tanto, as curvas das figuras 4.10(c) e (d) apresentam uma análise da resistência para um valor fixo da densidade de portadores ( $n$ ) a direita do ponto de neutralidade principal e a esquerda do mesmo, dados obtidos a partir das curvas das figuras 4.10(a) e (b). A resistência de contato para ambos os casos estudados, na presença e ausência de hidrogênio foram obtidas através do método denominado TLM (*transfer length methods*)

[14,90,93,94], no qual a resistência total medida entre fonte e dreno nos GFETs é dada pela combinação da resistência do contato e da resistência do canal. Note que o cuidado em tomar valores distantes do ponto de neutralidade de cargas principal foi levado em conta, devido aos erros obtidos pelo método utilizado nas proximidades do ponto de neutralidade de cargas [94].



**Figura 4.10.** Curvas de  $R \times V_G$  em 300sccm de Ar (a) e com  $[H_2]=20\%$  (b), ambas realizadas a temperatura ambiente ( $T=25^\circ C$ ) no mesmo dispositivo fabricado com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre dois terminais vizinhos distanciados de  $L=1\mu m$  (preta),  $L=5\mu m$  (azul),  $L=8\mu m$  (vermelho) e  $L=10\mu m$  (verde). Curvas da resistência em função do comprimento do canal realizada para  $n = 1.45 \times 10^{12} cm^{-2}$  (c) e  $n = -2.8 \times 10^{12} cm^{-2}$  (d).

Note que, como o comportamento da resistência em função do comprimento do canal é linear, obtida via extrapolação a melhor reta, a resistência para  $L=0\mu m$  é a soma da contribuição da resistência de cada eletrodo, então, o valor do intercepto é  $2R_C$ . Portanto, para o valor fixo de  $n = -2.8 \times 10^{12} cm^{-2}$ , tomado a esquerda de  $n = 0 cm^{-2}$ , nota-se que a resistência total possui comportamento aproximadamente linear em relação ao comprimento do canal ( $L$ ) nas duas condições: com e sem hidrogênio. A resistência de contato na ausência de hidrogênio indicada na figura 4.10(c) foi estimada em  $R_C^{Ar} = W \cdot (320 \pm 20) \Omega \mu m$ , enquanto que na

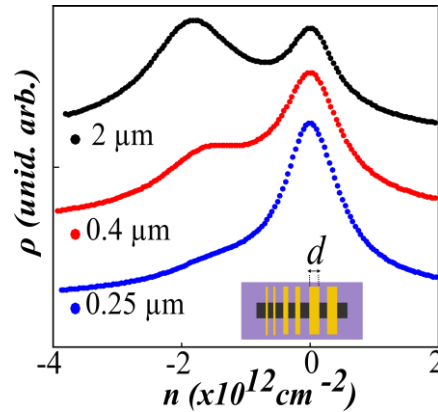
presença de H<sub>2</sub>, a resistência estimada do contato metálico foi  $R_C^{H_2} = W \cdot (540 \pm 40) \Omega \mu m$ , logo, podemos notar um aumento na resistência de contato do dispositivo causada pela presença de H<sub>2</sub>. Essa é uma forte evidência de que os contatos metálicos são de fato afetados pela presença de hidrogênio, essa mudança pode ser mensurada por meio da razão entre as duas resistências obtidas:  $R_C^{H_2} / R_C^{Ar} \approx 1.69$ .

Para confirmar a hipótese da variação da resistência de contato, a mesma análise mostrada acima foi feita para  $n = 1.45 \times 10^{12} cm^{-2}$ , a direita do primeiro ponto de neutralidade de cargas. Neste caso, as resistências de contato obtidas foram, para os casos das medidas realizadas sem e com hidrogênio respectivamente  $R_C^{Ar} = W \cdot (460 \pm 80) \Omega \mu m$  e  $R_C^{H_2} = W \cdot (430 \pm 20) \Omega \mu m$ . Note que, neste caso, a resistência de contato apresenta uma pequena diminuição quando o dispositivo é exposto ao hidrogênio, portanto, a resistência de contato é afetada pelas moléculas de hidrogênio, de modo que a razão entre as resistências obtidas é dada por  $R_C^{H_2} / R_C^{Ar} \approx 0.93$ .

De fato, as medidas de  $R \times V_G$  até este ponto indicam uma diminuição na resistência à direita do CNP, enquanto que a esquerda do CNP as curvas indicam um aumento na resistência, dada pela modulação da junção p-n na presença do hidrogênio. Logo, as estimativas das resistências de contato também reforçam o papel dos contatos metálicos na interação com H<sub>2</sub>. Pode-se interpretar essa diferença entre a resistência com e sem H<sub>2</sub> pela modulação da junção p-n na região de interface metal-grafeno na presença de hidrogênio molecular (como foi discutido no modelo apresentado na seção 4.1), alterando os mecanismos de dispersão preferencial, gerando além dos dois pontos de neutralidade, a assimetria nas curvas de transferência. Portanto, a mudança no tipo de dopagem na interface metal-grafeno, que define o espalhamento preferencial entre elétrons e buracos, é a responsável pela variação da resistência de contato.

Como apresentado nessa seção, as dimensões do canal influenciam fortemente na observação do segundo ponto de neutralidade. Porém, o significativo papel dos contatos metálicos na detecção do H<sub>2</sub> serviu de motivação para o estudo de dispositivos variando o comprimento dos contatos metálicos na geometria invasiva, conservando a largura do canal de condução ( $W=3 \mu m$ ) e o comprimento do canal ( $L=1 \mu m$ ). As medidas apresentadas na figura 4.11 foram realizadas a temperatura ambiente ( $T=25^\circ C$ ), e as curvas apresentadas são tomadas após 1h de exposição a 20% de hidrogênio. A geometria do dispositivo está representada no *inset* da mesma figura 4.11. Assim como na figura 4.9, foi adotada uma normalização nas curvas

de resistividade ( $\rho$ ) em função da densidade de portadores ( $n$ ) para uma melhor visualização da evolução do segundo ponto de neutralidade com a variação do comprimento.



**Figura 4.11.** Curvas de resistividade ( $\rho$ ) em função da densidade de portadores de carga ( $n$ ) na presença de hidrogênio, com  $[\text{H}_2]=20\%$ , realizadas depois de 1h de exposição ao gás. As medidas foram realizadas em um mesmo dispositivo contendo contatos metálicos de Au/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com diferentes comprimentos de contato ( $d$ ), como mostra o *inset* da figura. As medidas foram realizadas para  $d=0.25\mu\text{m}$  (curva azul),  $d=0.4\mu\text{m}$  (curva vermelha) e  $d=2\mu\text{m}$  (curva preta).

Observa-se claramente que a formação do segundo ponto de neutralidade é dependente do comprimento dos contatos metálicos, na qual, para contatos com menores comprimentos ( $d$ ) o segundo ponto de neutralidade é bem menos intenso, enquanto que para contatos com maiores comprimentos, o segundo CNP apresenta maior intensidade. Esta é uma evidência de que há transferência de carga na região do grafeno sob o contato e que de fato, essas regiões assumem uma densidade de carga local diferente da densidade de cargas do canal de condução. Contudo, como foi discutido na seção 4.1, apesar da diferença entre as densidades de portadores de carga, ambas as regiões podem ser moduladas quando aplicado o  $V_G$ , por essa razão ocorre a formação dos dois pontos de neutralidade.

Nouchi e Tanigaki [76] justificam a dependência do segundo ponto de neutralidade com o comprimento do eletrodo argumentando sobre a oxidação natural da camada de Ni. Este metal apresenta oxidação pelas bordas, por difusão do oxigênio, neste caso, o centro dos contatos metálicos apresenta menor camada de óxido, sendo assim, o caminho de menor resistência percorrido pelos portadores de carga encontra-se no centro dos contatos metálicos. O aumento do caminho percorrido pela corrente elétrica causado pelo aumento do comprimento do contato ( $d$ ) com camadas de metal oxidado, causariam maiores distorções no segundo CNP. Os resultados apresentados na figura 4.11 podem ser um forte indício de que a corrente elétrica não flui majoritariamente pelas bordas do eletrodo, como acontece com contatos em que há fixação da densidade de cargas [76]. As reações de troca de carga que ocorrem entre a interface

---

metal-grafeno na presença de hidrogênio podem gerar esse tipo de comportamento da corrente elétrica, causando um aumento do segundo ponto de neutralidade.

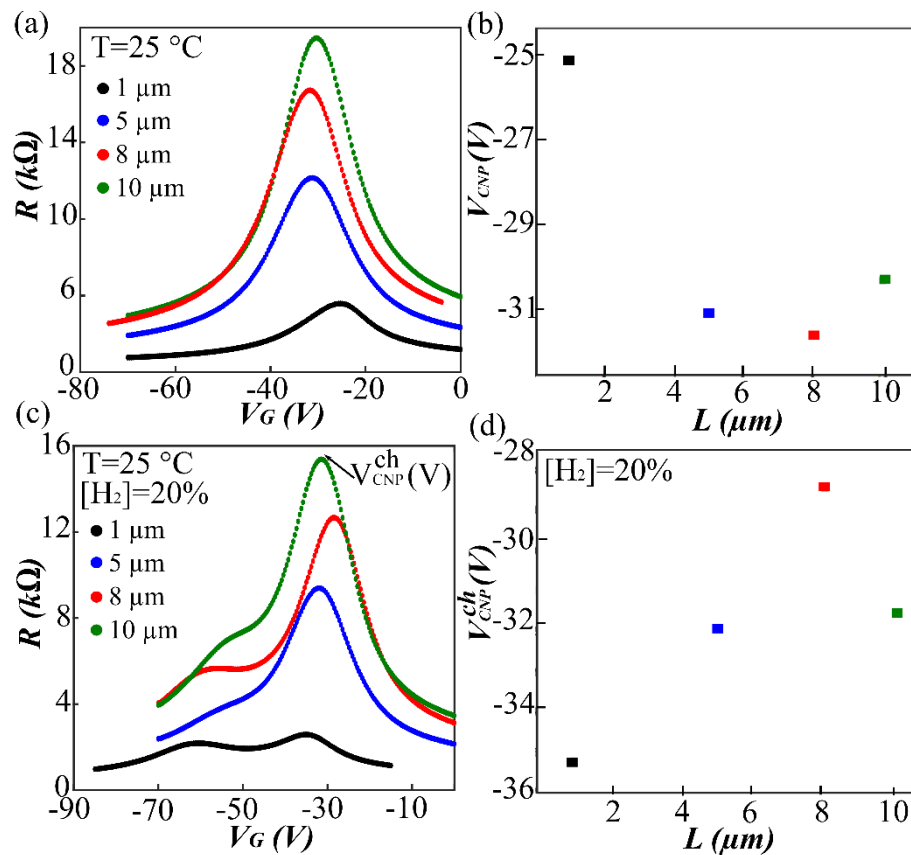
#### 4.5. Determinação do tipo de dopagem gerada para GFET<sub>S</sub> com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Note que é possível inferir a respeito do tipo de dopagem local que os contatos metálicos exercem no grafeno a partir da assimetria das curvas de resistência em função do potencial de porta. Sendo assim, como as curvas apresentam um aumento nos valores da resistência para o lado direito do CNP, se comparado aos valores obtidos para o lado esquerdo da curva, pode-se dizer que o grafeno na interface apresenta dopagem tipo-p, promovendo um espalhamento preferencial de elétrons [24,56,65]. Esse tipo de comportamento assimétrico é observado em todos os tipos de contatos metálicos apresentados neste trabalho (Au, Cr/Au, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au e TiO<sub>x</sub>/Au) quando as medidas são realizadas em atmosfera de Argônio.

Contudo, as assimetrias nas curvas também podem ser influenciadas por dopagem gerada por algum agente externo. A fim de confirmar o tipo de dopagem gerada pelos contatos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizamos do método descrito por Nouchi e outros [95], que retrata uma maneira alternativa de se obter o tipo de portador.

Os autores exploram o deslocamento do ponto de neutralidade de cargas em função do comprimento do canal. Esse deslocamento se dá, pois, a junção metal-grafeno gera uma diferença de potencial que se estende por uma distância finita pelo canal de condução do grafeno. Portanto, quanto maior a distância entre os eletrodos, menor a influência da dopagem devido a região dos contatos metálicos. Suponhamos então que o contato exerça uma dopagem local do tipo-p sobre o grafeno, para medidas realizadas com diferentes comprimentos de canal de condução ( $L$ ) veríamos um deslocamento da posição do ponto de neutralidade de cargas ( $V_{CNP}$ ) para valores mais positivos a medida que o comprimento  $L$  diminui [95]. A mesma idéia pode ser aplicada para contatos que exerçam uma dopagem do tipo-n, neste caso, o deslocamento da posição do CNP se dá para potenciais mais negativos a medida que se diminui o comprimento  $L$ .

A figura 4.12(a) e (c) apresenta curvas de  $R \times V_G$  para o dispositivo contendo contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes comprimentos de canal de condução ( $L$ ), mesmo dispositivo usado para obtenção dos resultados descritos na figura 4.10, porém, neste caso sem nenhum tipo de normalização em nenhum dos eixos. As curvas apresentadas também foram realizadas a temperatura ambiente em atmosfera de Argônio (figura 4.12(a)) e na presença de hidrogênio (figura 4.12(c)).



**Figura 4.12.** (a) Medidas de  $R \times V_G$  para dispositivo com contato metálico de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado com diferentes comprimentos de canal de condução ( $L$ ), realizadas a temperatura ambiente ( $T=25^\circ C$ ) em atmosfera de Argônio. (b) Posição do ponto de neutralidade de cargas ( $V_{CNP}$ ) em função do comprimento de canal ( $L$ ) para as medidas apresentadas em (a). (c) Medidas de  $R \times V_G$  para o mesmo dispositivo na presença de hidrogênio, com  $[H_2]=20\%$ , após 1h de exposição ao gás, realizadas a mesma temperatura  $T=25^\circ C$ . (d) Posição do ponto de neutralidade de cargas principal ( $V_{CNP}^{ch}$ ) em função do comprimento do canal ( $L$ ), para as medidas apresentadas em (c).

Note que há um deslocamento do ponto de neutralidade de cargas, para as curvas apresentadas em atmosfera de Argônio, o qual está melhor retratado na figura 4.12(b). Como descrito anteriormente, o deslocamento da posição do CNP para valores mais positivos a medida que  $L$  diminui indica que a dopagem é gerada por buracos (vide seção 2.4). Esta análise vem confirmar a natureza da dopagem exercida pelos contatos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e corrobora

também com a análise da assimetria das curvas, que indicou mesma natureza de dopagem. O mesmo estudo foi realizado para as medidas obtidas na presença do hidrogênio, neste caso, tomou-se como referência o deslocamento do ponto principal de neutralidade de cargas (mais intenso) em função do comprimento do canal de condução. Note também que há um deslocamento no sentido contrário ao caso observado na atmosfera do Argônio. O deslocamento de  $V_{CNP}^{ch}$  para valores mais negativos de  $V_G$  em função da diminuição do comprimento do canal indica uma dopagem do tipo-n exercida pelos contatos metálicos, que revalida os resultados apresentados até agora, que mostram uma dopagem local do tipo-n exercida pelos contatos metálicos quando o dispositivo é exposto ao  $H_2$ .

Desta forma, a análise apresentada nesta seção confirma os resultados apresentados, que indicam uma dopagem local do tipo-p em atmosfera de Argônio para os dispositivos contendo eletrodos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e uma dopagem local tipo-n quando expostos ao hidrogênio molecular.

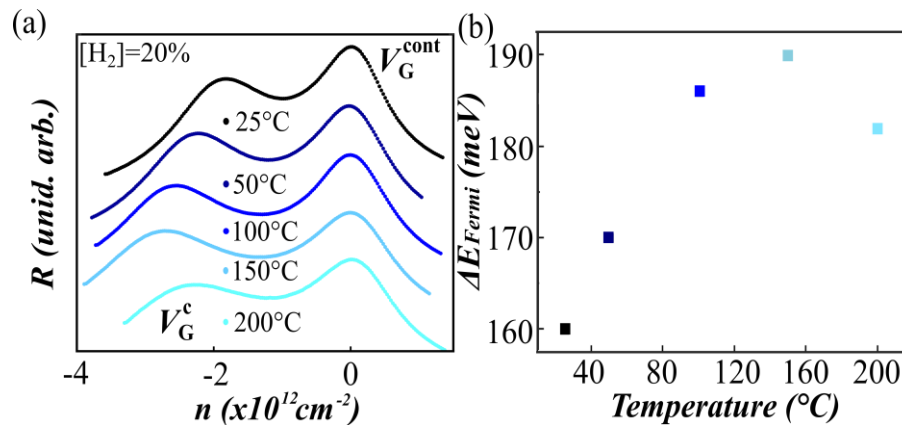
#### 4.6- Formação do Segundo Ponto de Neutralidade em Função das Características do Ambiente

Os resultados apresentados nas figuras 4.1 e 4.2 mostram que há formação do segundo ponto de neutralidade tanto em temperaturas mais elevadas ( $T=200^\circ\text{C}$ ) quanto a temperatura ambiente ( $T=25^\circ\text{C}$ ). Apesar da formação do segundo ponto de neutralidade não ser um fenômeno termicamente ativado, é necessário estudar a característica de formação do segundo CNP para entender melhor se a temperatura intervém em algum aspecto nos efeitos de dopagem que geram o duplo CNP.

Como vimos na seção anterior, os parâmetros geométricos influenciam fortemente na formação do segundo-CNP, por essa razão, os parâmetros do dispositivo foram escolhidos para proporcionar a melhor visualização da formação do duplo CNP. Para obter tal resultado, os GFETs foram fabricados com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de comprimento  $d=1\mu\text{m}$ , largura de canal  $W=3\mu\text{m}$  e comprimento de canal  $L=1\mu\text{m}$ . Note que, a geometria adotada como padrão para estudar a formação do segundo CNP variando os parâmetros do ambiente é exatamente a mesma geometria adotada na seção 4.1.



A figura 4.13(a) apresenta curvas de resistência ( $R$ ) em função da densidade de portadores  $n$ , utilizando-se da definição apresentada na seção anterior, para diferentes temperaturas, variando de  $T=25^\circ\text{C}$  a  $T=200^\circ\text{C}$ , para uma mesma concentração de hidrogênio ( $[\text{H}_2]=20\%$ ). Todas as medidas apresentadas foram tomadas após 1h de exposição ao  $\text{H}_2$ . Foi adotada uma normalização nas curvas de  $R \times n$  para facilitar a visualização do comportamento do segundo ponto de neutralidade com a temperatura.



**Figura 4.13.** (a) Curvas de  $R \times n$  em função da variação da temperatura para GFET com contato metálico de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Todas as curvas apresentadas foram realizadas com  $[\text{H}_2]=20\%$ . (b) Curvas da variação da energia de Fermi ( $\Delta E_{Fermi}$ ) obtida entre os dois pontos de neutralidade em função da temperatura.

Como representado na figura 4.13(a), a formação do segundo ponto de neutralidade ocorre independentemente da temperatura, contudo, como discutido na seção 4.1, o fenômeno de transferência de carga é termicamente ativado. Isso indica que são dois efeitos, ambos causados pela exposição ao hidrogênio molecular, que ocorrem de maneira independente: a transferência de carga e a formação do segundo ponto de neutralidade. É possível observar também que há um afastamento entre os dois pontos de neutralidade, esse afastamento possui relação com a temperatura que foi estudado em mais detalhes na figura 4.13(b).

A figura 4.13(b) mostra a variação da energia de Fermi ( $\Delta E_{Fermi}$ ) em função da temperatura. Por sua vez, essa variação da energia foi definida como  $\Delta E_{Fermi} = \hbar v_F \sqrt{\pi |\Delta n|}$  (obtida na seção 2.3), onde  $\hbar = 6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$  é a constante de Planck ( $\hbar/2\pi$ ),  $v_F = 1 \times 10^6 \text{ m/s}$  é a velocidade de Fermi e  $|\Delta n|$  é a variação da densidade de portadores tomada entre os dois pontos de neutralidade [74,75], definida por  $|\Delta n| = |n^c - n^{cont}|$ , onde os valores de  $n^c$  e  $n^{cont}$  são respectivamente densidade de portadores no primeiro CNP (referente a modulação do nível de Fermi pela aplicação de  $V_G$  do canal de condução) e densidade de

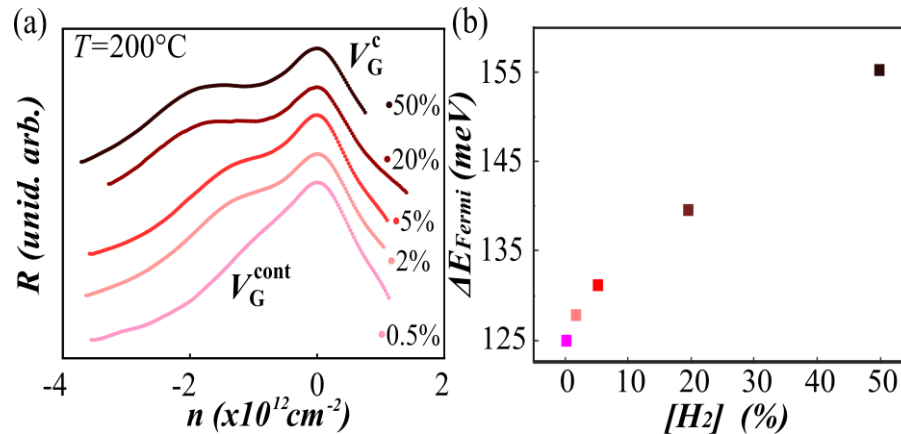
portadores do segundo CNP (que surge devido a modulação pelo  $V_G$  da região do grafeno sob os contatos metálicos).

As curvas da variação da energia de Fermi em função da temperatura mostram um afastamento dos dois pontos de neutralidade, observado pelo crescimento de  $\Delta E_{Fermi}$  até a temperatura de  $T=150^\circ\text{C}$ . Porém, a medida realizada com  $T=200^\circ\text{C}$  apresenta uma sutil diminuição de  $\Delta E_{Fermi}$ . Este decréscimo da diferença do nível de Fermi pode tanto indicar uma estabilização da separação dos picos com a temperatura, quanto pode também indicar que há uma temperatura limiar a partir da qual  $\Delta E_{Fermi}$  começaria a diminuir.

Portanto, pode-se notar que o surgimento do segundo-CNP é independente da temperatura, porém, o distanciamento dos dois pontos de neutralidade é termoativado. Se considerado apenas o segundo-CNP em análise, deslocamentos para potenciais mais negativos indicam uma dopagem maior do tipo-n. Portanto, a região do grafeno sob os contatos metálicos apresentam dopagem ainda maior do tipo-n quando expostos ao  $\text{H}_2$  à elevadas temperaturas. Pode-se dizer que há uma transferência de carga maior na região de grafeno sob os contatos metálicos do que na região do canal de condução. O decréscimo de  $\Delta E_{Fermi}$  a  $T=200^\circ\text{C}$  pode também estar relacionada a redução parcial do cromo, que será discutida posteriormente.

Foi estudado também a formação do duplo CNP para diferentes concentrações de hidrogênio, variando de  $[\text{H}_2]=0.5\%$  a  $[\text{H}_2]=50\%$ , diluídos em Ar. Todas as medidas apresentadas foram realizadas após 1h de exposição ao  $\text{H}_2$  à temperatura  $T=200^\circ\text{C}$ , que foi escolhida como o valor de temperatura que proporciona melhor tempo de adsorção e dessorção do gás. As curvas foram realizadas entre dois terminais em dispositivo fabricado com contatos metálicos de  $\text{Au/Cr}_2\text{O}_3$  com mesmos parâmetros geométricos descritos anteriormente. As medidas de  $R \times n$  da figura 4.14(a) também foram normalizadas para melhor visualização da formação do duplo CNP bem como da sua evolução com a concentração de  $\text{H}_2$ .

A figura 4.14 (a) mostra a evolução do segundo CNP com a concentração de  $\text{H}_2$ . Observa-se que à medida em que a concentração de  $\text{H}_2$  inserida na câmara aumenta, o segundo ponto de neutralidade se distancia do primeiro CNP e aumenta de intensidade. Esta é uma evidência de que a quantidade de  $\text{H}_2$  na interface metal-grafeno é um fator determinante para a dopagem na região sob os contatos metálicos. Esse distanciamento fica mais claro quando analisada a curva de variação do nível de Fermi ( $\Delta E_{Fermi}$ ) com a concentração do  $\text{H}_2$ .



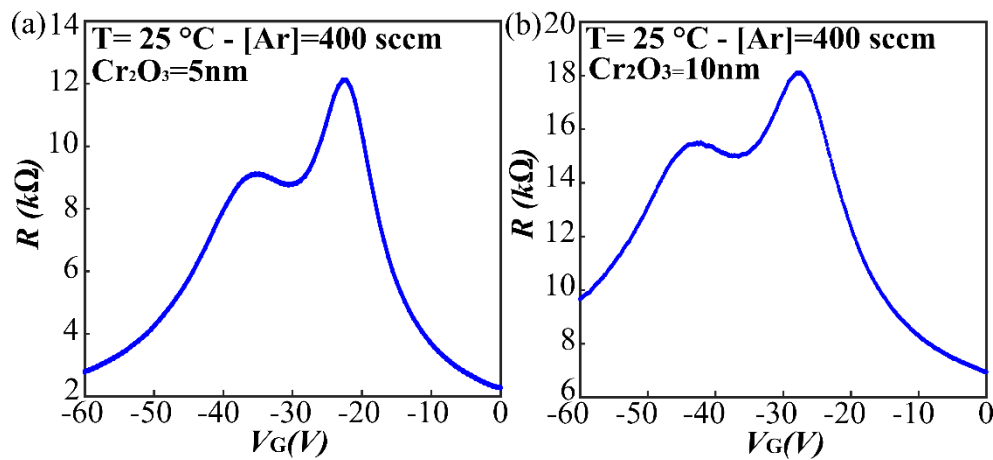
**Figura 4.14.** (a) Medidas entre dois terminais vizinhos de resistência ( $R$ ) em função da densidade de portadores ( $n$ ) para GFET fabricado com Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para diferentes concentrações de H<sub>2</sub>, variando de [H<sub>2</sub>]=0.5% a [H<sub>2</sub>]=50%. (b) Curvas da variação da energia de Fermi calculada entre os dois pontos de neutralidade ( $\Delta E_{\text{Fermi}}$ ) em função da concentração de hidrogênio ([H<sub>2</sub>]).

A capacidade de detecção de ampla faixa de concentração de hidrogênio é uma importante característica de resposta ao gás, juntamente da possibilidade de operação a diferentes condições de temperatura. Essas características motivaram um estudo mais detalhado de sensoriamento de hidrogênio, cujos resultados serão apresentados no capítulo 5.

#### 4.7- Estudo de diferentes espessuras de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Formação espontânea de Duplo CNP

Até o presente momento, sabe-se que os dispositivos confeccionados usando apenas uma fina camada de 1nm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob Au nos contatos metálicos não apresentam múltiplos CNP na presença de Argônio de maneira espontânea, ou seja, imediatamente após a fabricação do dispositivo. Como apresentado nas seções anteriores, o segundo CNP surge apenas na presença de H<sub>2</sub>, de maneira controlável e completamente reversível. Porém, alguns trabalhos anteriores reportam a formação de duplo CNP quando utilizam camadas de óxidos metálicos na preparação do dispositivo [71,76], sendo assim, é importante estudar se variações na espessura do óxido metálico gerariam de forma espontânea a formação de múltiplos picos. Para tal estudo foram preparados dispositivos com espessuras de 5 e 10nm de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob 30nm de Au, note que a camada de ouro sobre o óxido foi mantida inalterada.

A figura 4.15 apresenta as curvas de resistência ( $R$ ) medidas em função do potencial de porta ( $V_G$ ), obtidas entre dois terminais vizinhos, com a mesma geometria padrão discutida anteriormente. As curvas foram realizadas para dispositivos com 5 nm de espessura de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (figura 4.15(a)) e 10 nm (figura 4.15(b)). Todas as curvas foram obtidas após submeter as amostras ao processo de condicionamento descrito no capítulo 3. Depois de condicionadas as amostras, as medidas foram realizadas a temperatura ambiente ( $T=25^\circ\text{C}$ ) expostos a 400 sccm de Argônio.



**Figura 4.15.** Medidas entre dois terminais de  $R \times V_G$  realizadas em Ar (400 sccm) a  $T=25^\circ\text{C}$  para dispositivos com 5nm (a) e 10nm (b) de espessura da camada de óxido de cromo sob os contatos de Au (30 nm).

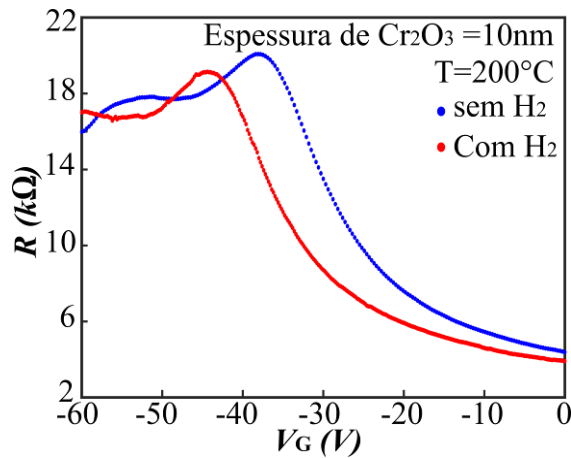
As curvas de  $R \times V_G$  para ambos os casos apresenta os dois pontos de neutralidade, que aparecem sem a necessidade de expor o dispositivo ao  $\text{H}_2$ , imediatamente após a fabricação do dispositivo, para ambas as espessuras da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  estudadas. Como pode-se verificar, camadas mais espessas de óxido de cromo induzem o desacoplamento da função trabalho entre metal e grafeno, assim como ocorre para outros óxidos metálicos, reportado em trabalhos anteriores [71,76].

Comparando os resultados apresentados até este ponto para dispositivos preparados com apenas uma fina camada de óxido (1nm), com as medidas apresentadas na figura 4.15, para maiores espessuras do óxido, podemos interpretar os dois pontos de neutralidade de cargas de maneira análoga. Deste modo, o CNP à direita está associado ao ponto de neutralidade do canal de condução  $V_G^c = -22V$  ( $-29V$ ), enquanto que o CNP à esquerda equivale ao ponto de neutralidade da região abaixo dos contatos metálicos  $V_G^{cont} = -37V$  ( $-45V$ ), valores obtidos

da figura 4.15(a) (figura 4.15(b)) para GFETs com 5nm (10nm) de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na composição dos contatos metálicos.

Comparando ainda as duas curvas apresentadas na figura 4.15 é possível observar que para contatos com maior espessura da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (10nm), o segundo CNP apresenta maior intensidade. Este tipo de fenomenologia é reportado na literatura para dispositivos preparados com contatos metálicos de Ni [71], neste caso, os dispositivos apresentam aumento na intensidade do segundo CNP quando expostos ao ar, pois o Ni apresenta elevada capacidade de oxidação em condições ambientes, portanto, os autores justificam esta distorção com o aumento da camada de óxido na interface.

Porém, apesar das curvas já apresentarem a formação do duplo pico espontaneamente (logo após a fabricação), os dispositivos com diferentes espessuras de óxido também foram expostos ao  $\text{H}_2$ . As medidas na presença de  $[\text{H}_2]=20\%$  foram realizadas a temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . As curvas da figura 4.16 abaixo apresentadas foram realizadas para o dispositivo com maior espessura de óxido estudado (10nm).



**Figura 4.16.** Curvas de  $R \times V_G$  realizadas entre dois terminais próximos, a  $T=200^\circ\text{C}$  sob exposição ao Ar (curva azul) e a 20% de  $\text{H}_2$  (curva vermelha) para dispositivos preparados com contatos metálicos contendo uma camada de 10 nm de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sob Au.

Note que ao expor o dispositivo ao hidrogênio, ambos os CNPs se deslocam para potenciais mais negativos, indicando que também há transferência de carga neste caso, e ainda mais, que ambas as regiões (abaixo do contato e a região do canal de condução) aceitam elétrons advindos da interação do hidrogênio molecular com a interface grafeno-contato.

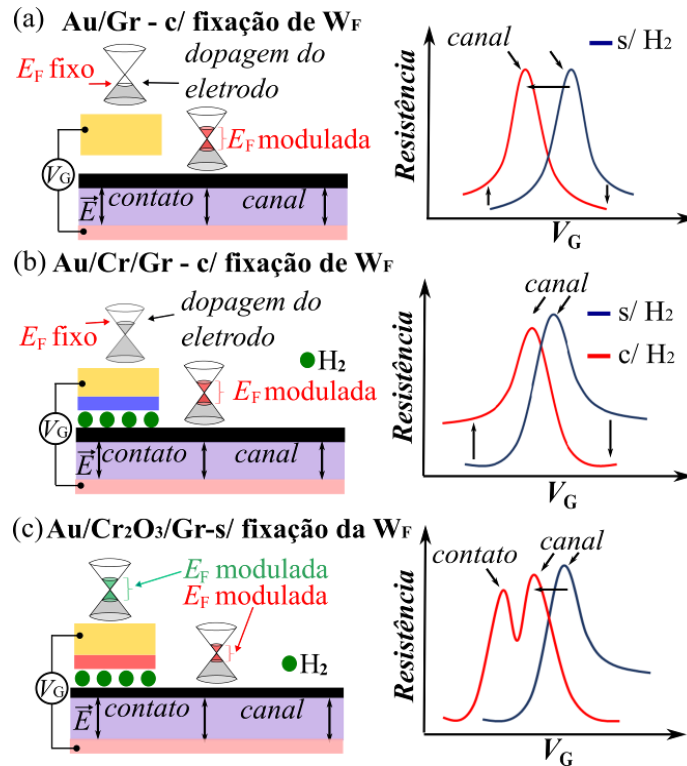
---

## 4.8- Discussão dos Resultados e Conclusões Parciais

Em resumo, neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos do estudo da interação do hidrogênio com diferentes interfaces grafeno-contato. Os resultados demonstram que a observação de dois pontos de neutralidade de cargas nas curvas  $R \times V_G$ , obtidas usando finas camadas de óxido de cromo como eletrodos metálicos, ocorre unicamente na presença de  $H_2$ . Além do mais, a interação entre hidrogênio e GFETs depende não só do tipo metal, mas também dos parâmetros geométricos do dispositivo, como o comprimento do canal de grafeno e do tamanho dos eletrodos. Estudou-se também a variação do segundo ponto de neutralidade para diferentes condições de temperatura e concentrações de hidrogênio.

As interações do hidrogênio com os dispositivos de grafeno são fortemente dependentes da interface metal-grafeno, portanto, ao estudar diferentes condições de interfaces, observamos três fenomenologias independentes ao expor os dispositivos ao  $H_2$ , sendo elas: a inversão na assimetria das curvas de  $R \times V_G$  (em dispositivos contendo contatos metálicos de Au/TiO<sub>x</sub>, Au, Au/Cr), a formação de dois pontos de neutralidade (em dispositivos com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e uma dopagem global do tipo-n para todos os tipos de contatos metálicos estudados.

Com a finalidade de discutir a inversão da assimetria das curvas, deve-se compreender a natureza dessa assimetria, causada pelo acoplamento da função trabalho do grafeno devido a influência dos contatos metálicos, como mostra a ilustração da figura 4.17(a). Neste caso, a densidade de carga abaixo do grafeno não pode ser modulada pelo potencial de porta ( $V_G$ ), portanto, o nível de fermi ( $E_F$ ) permanece fixo nesta região, enquanto na região do canal de condução o nível de fermi pode ser modulado pelo  $V_G$  [57,65,91]. Deste modo, as curvas de  $R \times V_G$  apresentam apenas um CNP, como mostra a figura 4.17 (a) abaixo.



**Figura 4.17.** (a) Esquema do dispositivo de grafeno com contatos metálicos de Au, na ausência de  $H_2$ . O diagrama de bandas sobre a região do contato mostra a fixação do nível de Fermi ( $E_F$  fixo) nesta região, gerando uma dopagem local do tipo-p no grafeno, enquanto que a região do canal de condução o nível de Fermi pode ser modulado pelo  $V_G$ , gerando uma assimetria nas curvas de  $R \times V_G$  como indica a figura. (b) Esquema de um dispositivo de grafeno com contatos metálicos de Au/Cr. Os diagramas de energia indicam que na região dos contatos metálicos na presença de  $H_2$  há uma fixação do nível de Fermi gerando uma dopagem local do tipo-n nesta região. A curva  $R \times V_G$  mostra a inversão na assimetria das curvas e o deslocamento do  $V_G$  na presença do  $H_2$ . (c) Esquema do dispositivo de grafeno com contatos de Au/Cr $_2$ O $_3$ . Os diagramas de banda mostram que na presença de  $H_2$  o nível de fermi em ambas as regiões podem ser moduladas pela aplicação de  $V_G$ .

Pode-se notar que ao expor os dispositivos com contatos metálicos de Au, Au/Cr e Au/TiOx a presença de hidrogênio, o que ocorre  uma inversão na assimetria das curvas, indicando que agora os contatos metálicos fixam a densidade de carga em valores mais elevados, ou seja, os contatos metálicos nesta condição exercem sobre o grafeno uma dopagem local do tipo-n, fenômeno denominado *charge density pinning*, discutido no capítulo 2. O xido de titânio foi testado com o intuito de mostrar se a formação de dois pontos de neutralidade na presença de  $H_2$   uma característica comum a dispositivos contendo óxidos metálicos ou uma particularidade do óxido de cromo. Diferentemente dos demais contatos testados, o Ti apresenta forte energia de ligação com o grafeno, e pertence a um grupo de metais que modificam a

estrutura de bandas do grafeno quando usados como contatos metálicos [57,69]. Essa ligação forte entre o metal e o grafeno, responsável por gerar uma mudança na estrutura de bandas do grafeno impede que a energia de Fermi nesta região (abaixo dos contatos) possa ser modulada pela aplicação de  $V_G$ , por isso não há formação de dois pontos de neutralidade [57,69].

Trabalhos anteriores justificam a formação dos dois pontos de neutralidade com o desacoplamento da função trabalho entre grafeno e contato, neste caso a fixação da densidade de carga induzida pelos eletrodos é bem mais fraca [65,71,73,92]. Sendo assim, a região de grafeno abaixo dos contatos pode ser modulada pela aplicação do potencial de porta, o que resulta numa mudança na densidade de carga entre as regiões abaixo do contato e no canal de condução (figura 4.17(c)).

É importante mencionar, contudo, que neste caso não há nenhuma modificação na estrutura de bandas do grafeno. Porém, o que se observa, além da formação dos dois pontos de neutralidade, é um deslocamento termoativado do primeiro ponto de neutralidade, que pode também ser explicada como uma mudança na superfície do óxido, como apresentado anteriormente e que será melhor explicado nesta seção. Em um trabalho experimental, que investigou a utilização do óxido de cromo como sensor de hidrogênio, foi observado uma redução na condutividade originalmente do tipo-p na presença do  $H_2$ . Essa redução na condutividade indica uma dopagem do tipo-n nos sensores, que segundo Miremade e outros, que está associada a redução do cromo de  $Cr^{4+}$  para  $Cr^{3+}$  na superfície do óxido [96].

Neste ponto é importante ressaltar que excluindo estruturas elaboradas que permitem a aplicação de dois potenciais de porta, onde também é possível modular a densidade de portadores em regiões diferentes do grafeno, causando o duplo CNP, vários outros trabalhos reportaram o surgimento de múltiplos picos como uma característica do dispositivo, ou seja, um processo totalmente irreversível [71,73–75,84,97]. Neste trabalho estudou-se que a formação do duplo CNP é um processo controlável e totalmente reversível, para dispositivos preparados com 1nm de  $Cr_2O_3$  quando expostos ao hidrogênio molecular.

O deslocamento global do ponto de neutralidade foi observado para todos os dispositivos estudados na presença de hidrogênio, mesmo quando há formação de dois pontos de neutralidade. Uma das formas de se justificar a transferência de carga é considerar a interação do hidrogênio com a interface Au-grafeno, note que o ponto comum entre todos os contatos estudados é a presença do Au. Trabalhos teóricos que estudam as propriedades eletrônicas e estruturais do grafeno em contato com a superfície de face (111) dos seguintes metais: Ag, Al,



Cu, Au e Pt, mostram que o nível de Fermi é uma função crescente com a distância entre o metal e o grafeno para todos os tipos de contatos analisados [57,69]. Para a interface Au-grafeno, a variação do nível de Fermi calculada é estimada em  $\Delta E_F = 0.19eV$ , isso indica uma dopagem do tipo-p, como observado também nos resultados experimentais das figuras 4.1(a) e 4.2(a). Contudo, um aumento na distância entre o ouro e o grafeno induzida pela presença do hidrogênio geraria uma dopagem do tipo-p (a dependência da dopagem com a distância de equilíbrio pode ser vista na figura 2.6). Porém, as características das curvas de  $R \times V_G$  na presença de hidrogênio mostram uma dopagem do tipo-n, contradizendo a hipótese de aumento dessa distância.

Por outro lado, a mesma figura 2.6 apresenta a dependência de  $\Delta E_F$  com a diferença da função trabalho entre grafeno ( $W_G$ ) e metal ( $W_M$ ), dado por:  $W_M - W_G$ . Pode-se comparar resultados obtidos para contatos metálicos de Au, cuja função trabalho vale 5.54eV e Cu que possui função trabalho igual a 5.22eV. Enquanto para contatos metálicos de Au, a variação da energia de Fermi é de  $\Delta E_F = 0.19eV$ , que como foi comentado anteriormente, gera uma dopagem do tipo-p; para contatos de Cu, a variação da energia de Fermi calculada é de  $\Delta E_F = -0.17eV$ , e neste caso o Cu exerce uma dopagem tipo-n no grafeno. Na presença de  $H_2$ , a densidade de estados estimada é da ordem de  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , por sua vez, a variação da energia de Fermi estimada é de  $\Delta E_F = -0.16eV$ , muito próximo ao valor obtido para o Cu. Dos valores experimentais obtidos, conclui-se que, para que os contatos metálicos exerçam sobre o grafeno uma dopagem local do tipo-n deve haver uma redução na função trabalho do metal de 0.3eV. A questão a ser respondida é se o  $H_2$  é capaz de gerar essa redução na função trabalho do Au nessa magnitude.

Em um trabalho anterior envolvendo diodos compostos por Au-TiO<sub>2</sub>-Ti aplicados em sensor de hidrogênio, mostrou-se que o  $H_2$  adsorve na superfície do Au gerando uma redução na função trabalho na superfície do Au. Essa análise foi realizada a partir do comportamento ôhmico da junção Au-TiO<sub>2</sub> na presença de  $H_2$ , que foi associada a redução da função trabalho do Au [98]. Há também um trabalho experimental que relata a transferência de elétrons na adsorção do hidrogênio no Au nanoparticulado, neste caso, os autores relatam que há quebra do  $H_2$  mesmo em condições de temperatura ambiente, essa quebra libera elétrons transferidos ao Au nanoparticulado [99]. Portanto, os dois fenômenos indicados acima sugerem uma explicação plausível para a transferência de carga observada para os casos estudados. Note que, o processo de evaporação térmica descrito na metodologia não permite a fabricação de uma

---

estrutura nanoparticulada como apresentado por Watkins e outros [99], porém, não se pode assumir que não há formação *clusters* ou bordas que possam favorecer as reações de quebra da molécula do hidrogênio.

Foi estudada também a formação espontânea do segundo ponto de neutralidade de cargas para dispositivos contendo espessuras mais elevadas de óxido de cromo na composição dos contatos metálicos. Além disso, vimos que os dois pontos de neutralidade sofrem deslocamento quando expostos ao H<sub>2</sub>. Como mencionado anteriormente, assim como nos demais casos em que observamos esse fenômeno, a transferência de cargas pode estar associada a diminuição da função trabalho do Au, assim como a reações de oxi-redução devido a presença do óxido de cromo na interface sob exposição ao H<sub>2</sub> [96].

Este estudo também confirma que a formação do segundo CNP em dispositivos de grafeno contendo contatos metálicos com Au(30nm)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1nm) é totalmente reversível e indica que, após a exposição a H<sub>2</sub>, as regiões do grafeno sob os eletrodos podem ser moduladas pelo potencial de porta. Portanto, os resultados apresentados são importantes tanto do ponto de vista de uma melhor compreensão da interface metal-grafeno e a formação de múltiplos CNPs; quanto mostra que a engenharia de eletrodos pode ser usada para melhorar a detecção de hidrogênio, usando dispositivos de grafeno não funcionalizados. O que motivou o estudo realizado e que será apresentado a seguir sobre o sensoriamento de hidrogênio.

Os resultados apresentados no capítulo 4 foram publicados na revista *2D Materials* em fevereiro deste ano [100].

# Capítulo 5

## Sensores de Hidrogênio Baseados em Dispositivos de Grafeno

O presente capítulo apresentará um estudo da aplicação dos dispositivos de grafeno no sensoriamento de hidrogênio. Esta etapa do trabalho se baseou nos resultados obtidos no capítulo 4. Como apresentado, a detecção do hidrogênio depende das características da interface metal-grafeno, portanto, com o intuito de melhorar a capacidade de detecção de  $H_2$  do dispositivo foi desenvolvida uma engenharia de interface, capaz de gerar um sensor com melhores tempos de adsorção e dessorção ao gás. Algumas propriedades são fundamentais para avaliar a capacidade de um sensor, como curto tempo de resposta ao gás (da ordem de 1 min), alta sensibilidade, seletividade e reversibilidade. Os resultados obtidos neste capítulo vão mostrar que é possível aprimorar as características de sensoriamento dos dispositivos de grafeno explorando a fenomenologia estudada.

Devido a suas propriedades elétricas e elevada área superficial, que favorecem a adsorção de moléculas de gases na sua superfície, o grafeno é um material promissor na aplicação em sensores de gases. Como mencionado anteriormente, alguns trabalhos reportam a aplicação de grafeno para detecção de hidrogênio, porém, a maioria dos esforços em desenvolver um sensor de  $H_2$  envolvem nanopartículas de óxidos metálicos depositados em sua superfície [9,19], ou mesmo metais nobres [7,36]. Por si só, essas nanopartículas são responsáveis pela detecção do hidrogênio, não sendo uma fenomenologia de detecção puramente relacionada ao grafeno. Cadore e outros [24] estudaram dispositivos de grafeno com contatos metálicos de Au/Cr na aplicação em sensores de  $H_2$ , porém os resultados obtidos

apresentam um sensor com tempo de adsorção de 10 min e tempo de reversibilidade (ou dessorção) da ordem de horas para altas concentrações do gás (50%) e elevadas temperaturas (200°C) [24].

Dentre estas questões, a potencial seletividade do fenômeno que envolve a detecção do H<sub>2</sub> (característico da interação da interface metal-grafeno e H<sub>2</sub>) motivou o desenvolvimento do sensor a base de dispositivos de grafeno. Foi mostrado no capítulo anterior que o dispositivo de grafeno é capaz de operar em uma ampla faixa de temperatura (25 a 200°C) além de ser capaz de detectar também uma elevada faixa de concentração de H<sub>2</sub> (de 0.5 a 50%).

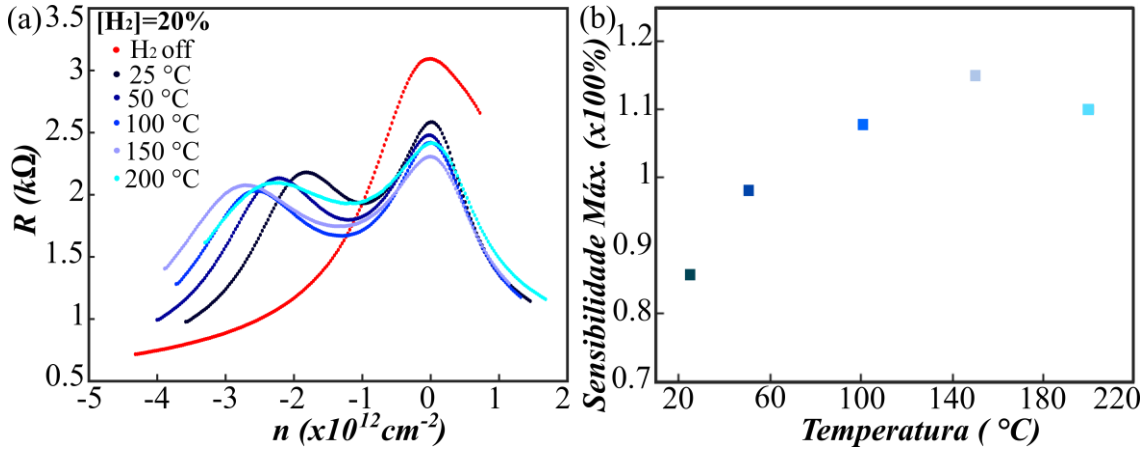
O capítulo a seguir está organizado da seguinte maneira: a primeira seção 5.1 apresenta um estudo da sensibilidade dos dispositivos de grafeno com contatos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob diferentes condições de temperatura e concentração de H<sub>2</sub>. A seção 5.2 mostra como são realizadas as medidas de sensoriamento de H<sub>2</sub> e qual a engenharia de dispositivo adotada, com a finalidade de aperfeiçoar as características deste sensor. As conclusões parciais deste estudo estão descritas na seção 5.3.

## 5.1. Estudo da sensibilidade dos dispositivos de Grafeno sob diferentes condições de temperatura e concentração de H<sub>2</sub>.

Como visto no capítulo anterior, a temperatura influencia tanto na formação do segundo ponto de neutralidade como no processo de transferência de carga que ocorre sob exposição ao H<sub>2</sub>. Uma das principais características deste sensor é a capacidade de operar a temperatura ambiente, sem a necessidade de O<sub>2</sub> ou qualquer outro gás que facilitaria processos de catálise das moléculas de H<sub>2</sub>. A figura 5.1(a) apresenta as curvas de  $R \times n$  em função da temperatura, sem nenhum tipo de normalização no eixo da resistência, obtidas para um mesmo dispositivo de grafeno, exposto a [H<sub>2</sub>]=20%. As curvas de sensibilidade em função da temperatura apresentadas na figura 5.1(b) foram obtidas a partir da variação da resistência entre o ponto em que ocorre a formação do segundo CNP e o valor no mesmo ponto em atmosfera de Argônio, para cada valor de  $T$ . O parâmetro definido como sensibilidade é a variação percentual da resistência, dada pela equação 5.1 [28,29]:

$$\text{Sensibilidade} = \frac{|R_{H_2} - R_{Ar}|}{R_{Ar}} * 100\%, \quad (5.1)$$

onde  $R_{H_2}$  é a resistência medida no segundo ponto de neutralidade e  $R_{Ar}$  é a resistência em atmosfera de Argônio, chamada de resistência de base. Tomamos o valor de  $R_{H_2}$  como sendo o valor da resistência onde ocorre a formação do segundo CNP.

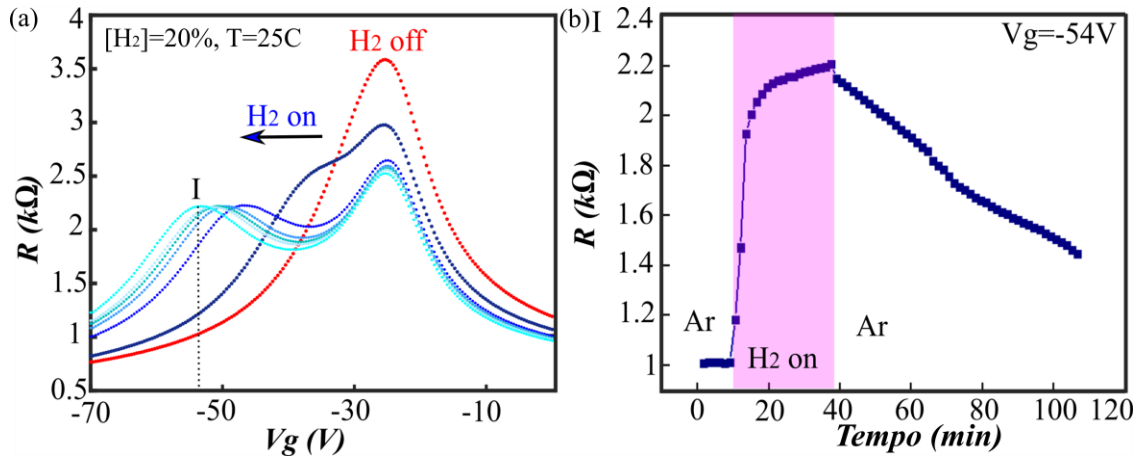


**Figura 5.1.** (a) Medidas entre dois terminais vizinhos de resistência ( $R$ ) em função da concentração de portadores ( $n$ ) em função da variação da temperatura (de  $T=25^\circ\text{C}$  a  $T=200^\circ\text{C}$ ) para GFET com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A curva vermelha apresenta uma medida sem H<sub>2</sub>, em atmosfera contendo 500 sccm de Ar. As curvas em tons de azul foram obtidas após 1 h de exposição ao H<sub>2</sub> ([H<sub>2</sub>]=20%). (b) Medidas da sensibilidade máxima em função da temperatura.

Há dois pontos a serem ressaltados nos resultados apresentados na figura 5.1: o primeiro deles refere-se à sensibilidade, que a temperatura ambiente chega ao expressivo valor de 85% na presença de 20% de hidrogênio, garantindo a alta eficiência na detecção nessa condição de temperatura. A outra questão é que a sensibilidade máxima tende a estabilizar-se no valor de aproximadamente 110% (para temperaturas superiores a 150°C). Note que este valor indica uma variação de mais de 100% na resistência entre as condições sem e com H<sub>2</sub>. Considerando os resultados apresentados no capítulo 4 para diferentes temperaturas, tanto a formação do segundo ponto de neutralidade quanto o deslocamento assinalado pela transferência de carga tendem a estabilizar-se para maiores temperaturas (melhor explicado nas curvas de variação do nível de Fermi  $\Delta E_{Fermi}$  em função da temperatura apresentada na figura 4.13). Portanto, esse comportamento assintótico já era esperado para a sensibilidade em função da temperatura.

A reversibilidade do sistema também deve ser analisada para a condição de temperatura ambiente ( $T=25^\circ\text{C}$ ). A figura 5.2(a) apresenta curvas de resistência em função do potencial de porta ( $V_G$ ) realizadas a temperatura ambiente com apenas Argônio (curva vermelha) inserido na câmara e também na presença de [H<sub>2</sub>]=20% (curvas azuis). A figura 5.2(b) apresenta a variação da resistência causada pela evolução do segundo ponto de neutralidade em função do

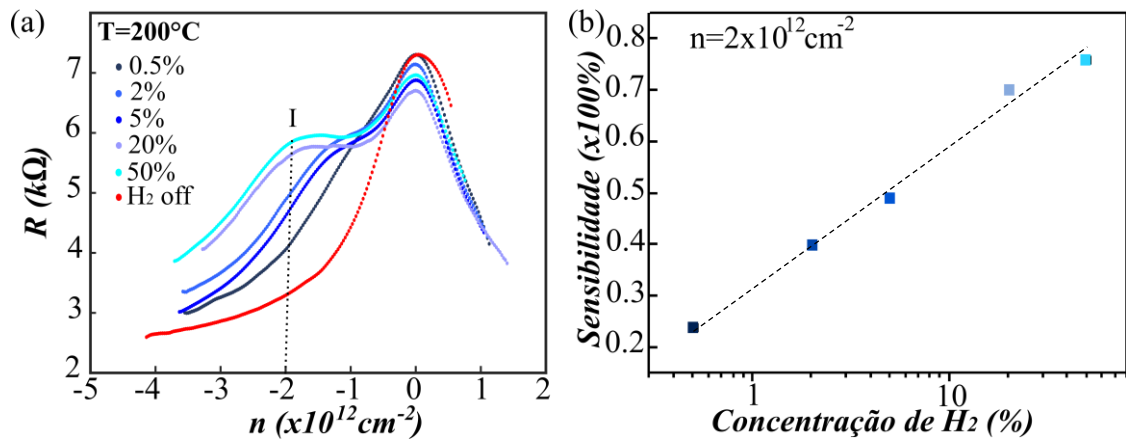
tempo. A curva de  $R \times \text{tempo}$  foi obtida ao monitorar a resistência em função do tempo, fixado  $V_G = -54V$ , indicado como I na figura 5.2(a).



**Figura 5.2.** (a) Medidas de resistência ( $R$ ) em função do potencial de porta ( $V_G$ ) obtidas entre dois terminais vizinhos de GFET contendo contatos metálicos de  $Au/Cr_2O_3$ , realizadas a  $T=25^\circ C$  na presença de 500 sccm de Ar (curva vermelha) e também expostos a  $[H_2]=20\%$  (curvas em tons de azul). (b) Variação da resistência em função do tempo, mantendo fixo o valor de  $V_G = -54V$ .

O tempo de resposta ao  $H_2$  para o caso apresentado na figura 5.2 alcança 8 min, enquanto o tempo de dessorção na presença de Argônio aproxima-se de 4h à temperatura ambiente. Portanto, para uma mesma concentração de  $H_2$ , podemos constatar que o processo de adsorção do hidrogênio apresenta reversibilidade mesmo a temperatura ambiente.

Além da detecção do hidrogênio em função da temperatura, investigou-se também a sensibilidade do dispositivo para diferentes concentrações de  $H_2$ . Os resultados apresentados na figura 4.14 mostraram a evolução do segundo ponto de neutralidade em função da concentração do  $H_2$  e também a possibilidade de usar a variação nas curvas de  $R \times V_G$  para detectar inclusive baixas concentrações de  $H_2$  (0.5%). A figura 5.3(a) apresenta as medidas de resistência em função da densidade de portadores para diferentes concentrações de  $H_2$ , porém, note que não há nenhum tipo de normalização no eixo da resistência. Todas as medidas apresentadas na figura 5.3 foram realizadas a  $T=200^\circ C$  para um mesmo dispositivo contendo contatos metálicos de  $Au/Cr_2O_3$ .



**Figura 5.3.** (a) Medidas de resistência em função da densidade de portadores entre dois terminais vizinhos de GFET contendo contatos metálicos de  $\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , realizadas a  $T=200^\circ\text{C}$  expostos a diferentes concentrações de hidrogênio ( $[\text{H}_2]$ ). (b) Curvas de sensibilidade em função da concentração e  $\text{H}_2$  (em escala logarítmica) tomadas para  $n = -2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (indicado em I).

A figura 5.3(a) mostra a dependência do segundo ponto de neutralidade com a concentração de  $\text{H}_2$ . Portanto podemos usar a variação da resistência gerada pela formação deste segundo ponto para calibrar o sensor. Como observa-se na figura 5.3(b) a sensibilidade (definida na equação 5.1) aumenta consideravelmente com a variação da concentração. Para melhor visualizar essa dependência, utilizamos a escala logarítmica no eixo da concentração de  $\text{H}_2$ . Podemos então concluir que a variação da resistência gerada pelo surgimento do segundo ponto de neutralidade pode ser usada para estimar a concentração do gás na câmara.

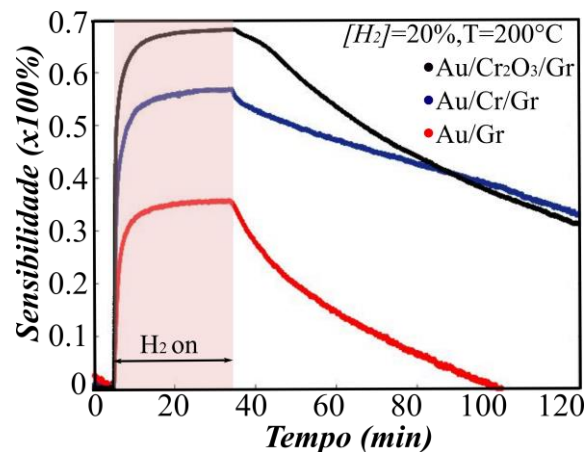
## 5.2-Detecção de hidrogênio para diferentes características dos contatos metálicos

Como foi estudado anteriormente, os GFETs respondem de maneira distinta ao hidrogênio dependendo do contato metálico usado. Observou-se que a formação do segundo ponto de neutralidade gera variações bem maiores na resistência. Resta investigar se esse fenômeno é mais rápido (consequentemente, gera tempos de resposta menores) e apresenta melhor tempo de retorno a condição inicial. Para avaliar os parâmetros associados a detecção do hidrogênio, realizamos curvas de sensibilidade em função do tempo para dispositivos contendo diferentes tipos de contatos metálicos estudados neste trabalho. Essas curvas, por sua

vez, são obtidas monitorando a variação da resistência em função do tempo enquanto a amostra é exposta ao  $H_2$ .

Para realizar a análise apresentada na figura 5.4, que compara resultados obtidos para diferentes dispositivos, fez-se necessário identificar o ponto de neutralidade de cargas previamente, através das curvas de  $R \times V_G$  (apresentadas na figura 4.1). A partir destas curvas, para assegurar aproximadamente o mesmo número de portadores de cargas envolvidos no transporte elétrico, tomamos o valor de  $V_G$  a 30 V à esquerda do ponto de neutralidade de cargas, que será mantido fixo durante a realização das curvas de  $Sensibilidade \times tempo$ . A corrente aplicada entre os terminais fonte e dreno permanece com o valor fixo adotado no decorrer do texto de  $1 \times 10^{-6} A$ . Portanto, mantendo constantes os valores de  $I_{SD}$  e  $V_G$ , pode-se monitorar a variação da resistência em função do tempo. A normalização apresentada, denominada sensibilidade, foi obtida a partir da equação 5.1. Note que, escolhemos o valor de  $V_G$  à esquerda do ponto de neutralidade de cargas pois neste ponto as variações de resistência são mais intensas. Essa escolha ficará mais clara no decorrer do texto.

A figura 5.4 apresenta curvas de sensibilidade em função do tempo para três dispositivos distintos contendo contatos metálicos de Au/ $Cr_2O_3$ , Au/Cr e Au. As medidas foram realizadas a  $T=200^\circ C$ , onde todos os dispositivos foram expostos a mesma concentração de hidrogênio de  $[H_2]=20\%$ .



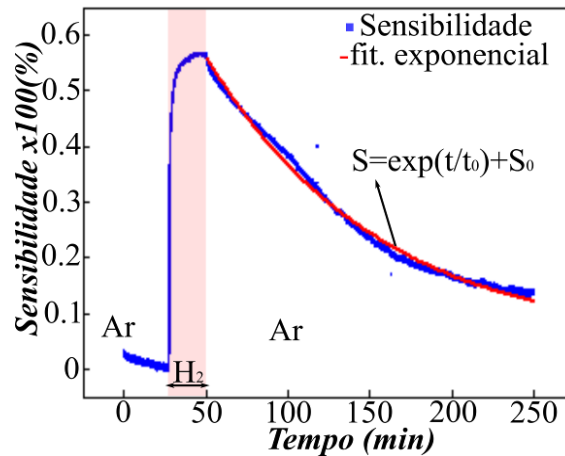
**Figura 5.4.** Curvas de sensibilidade em função do tempo para GFETs contendo contatos metálicos de Au (curva vermelha), Au/Cr (curva azul), Au/CrOx (curva preta). Realizadas a  $T=200^\circ C$ , expostos a  $[H_2]=20\%$ .

Note que a sensibilidade aumenta consideravelmente para contatos de Au/Cr e Au/ $Cr_2O_3$  se comparados aos resultados obtidos para dispositivos com contatos de Au. Esse tipo de comportamento vai de acordo com o que foi observado na figura 4.1. A variação da resistência para contatos de Au gerada pela assimetria das curvas em pontos afastados do ponto



de neutralidade é menor se comparada com a assimetria gerada pelo hidrogênio em dispositivos com contatos metálicos de Au/Cr. O mesmo ocorre pela formação do segundo CNP, quando utiliza-se contatos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para avaliar melhor o comportamento dessas curvas, é preciso definir uma maneira de estimar o tempo de resposta e o tempo de dessorção destes dispositivos.

Neste trabalho, estimamos o valor do tempo de resposta (ou tempo de adsorção) calculando o tempo necessário desde o instante em que foi ligado o H<sub>2</sub> até o momento em que a resistência atinge 90% do seu valor máximo na presença de hidrogênio. Já o tempo de dessorção foi obtido de maneira um pouco distinta, pois, como é possível observar na figura 5.5, o tempo de dessorção é muito longo (da ordem de horas). Para se obter a estimativa do tempo de retorno, aproximamos a curva de dessorção a uma função que decai exponencialmente, como mostra a figura 5.5.



**Figura 5.5.** Curvas de sensibilidade em função do tempo para GFET preparados com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizadas sob exposição a 20% de H<sub>2</sub> em 500 sccm de Ar. Em detalhes a curva vermelha mostra a exponencial que simula bem os resultados do decaimento.

A aproximação do decaimento que obedece uma função exponencial fornece  $S_0$  e  $t_0$  com 99% de confiabilidade. Calculamos  $t$  (tempo de dessorção) para 90% de reversibilidade, substituindo na equação 5.2 os valores de  $S_0$  e  $t_0$ , além do valor de  $S$  calculado também para o retorno a 90% do máximo da sensibilidade:

$$S = \exp(t/t_0) + S_0. \quad (5.2)$$

O valor de  $t$  equivalente a 90% da reversibilidade do sistema será estabelecido como tempo de retorno ou de dessorção do H<sub>2</sub>. Voltando as curvas de sensibilidade em função do tempo apresentadas na figura 5.4, calculamos os valores para o tempo de adsorção (tempo de resposta) e dessorção apresentados na tabela 5.1, assim como o valor percentual da sensibilidade máxima para cada dispositivo.

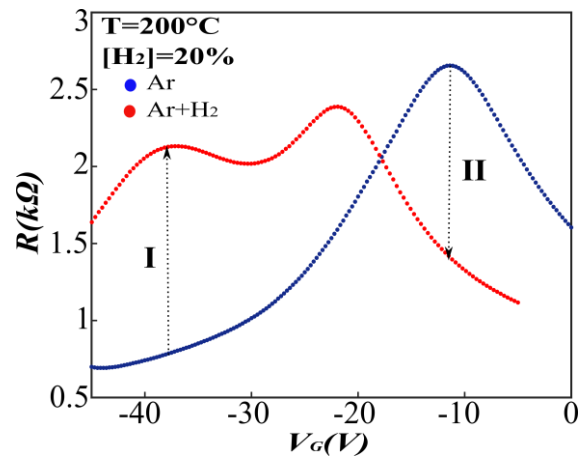
Nomes dos dispositivos	Tipo de contato metálico	Comprimento do contato ( $d$ )	Tempo de adsorção	Tempo de dessorção	Sensibilidade Máxima (%)
A	Au	1 $\mu$ m	7min	40min	34
B	Au/Cr	1 $\mu$ m	7min	4horas	55
C	Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 $\mu$ m	6min	3.5horas	68

**Tabela 5.1.** Tempo de adsorção, dessorção e sensibilidade máxima obtidos para diferentes contatos metálicos para a concentração de  $[H_2]=20\%$  a  $T=200^\circ C$ . Todos os resultados apresentados foram obtidos em dispositivos com mesmos parâmetros geométricos, definidos como geometria padrão ( $L=1\mu m$ ,  $d=1\mu m$  e  $W=3\mu m$ ).

Observando os valores da tabela 5.1, é possível notar que o tempo de adsorção apresenta uma sutil diminuição quando usamos contatos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O dispositivo que apresenta menor tempo de dessorção possui contatos metálicos de Au, porém, a sensibilidade ao H<sub>2</sub> é basicamente duas vezes menor que a observada para o caso de dispositivos com contatos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A partir desta primeira análise, pode-se concluir que dois parâmetros deste sensor ainda precisam ser otimizados, são eles o tempo de adsorção e o tempo de dessorção.

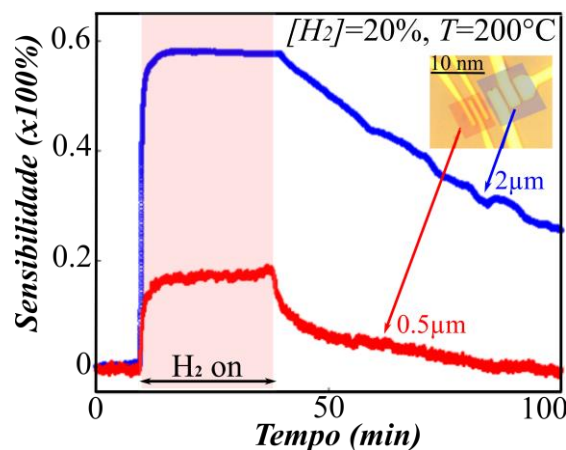
Para avaliar com mais precisão a capacidade de sensoriamento dos dispositivos contendo contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tomamos como referência inicialmente a variação na resistência gerada pelo surgimento do segundo ponto de neutralidade, como indicado em I na figura 5.6. Portanto, foram realizadas previamente medidas com H<sub>2</sub> após o condicionamento das amostras, para identificar o valor de  $V_G$  aproximado onde se forma o segundo ponto de neutralidade. As curvas de *Sensibilidade* $\times$ *Tempo*, apresentadas para estes dispositivos, foram obtidas monitorando a variação da resistência em função do tempo, mantendo fixo o valor de  $V_G$ .

As medidas retratadas na figura 5.6 foram realizadas em atmosfera de Argônio, após condicionamento (curva azul) e na presença de  $[H_2]=20\%$  (curva vermelha). Note que a mesma figura indica duas formas de se monitorar o sensoriamento do hidrogênio a altas temperaturas. A primeira está destacada em I, como mencionado anteriormente, ela avalia a detecção do H<sub>2</sub> a partir da variação da resistência devido à formação do segundo ponto de neutralidade. A segunda maneira proposta para detectar o H<sub>2</sub> é monitorar a variação da resistência associada ao deslocamento do primeiro ponto de neutralidade, como indicado em II. O valor de  $V_G$  escolhido para manter-se fixo durante as curvas de  $R \times V_G$  neste caso, é exatamente a posição do primeiro CNP. Essa metodologia será retomada adiante.



**Figura 5.6.** Curvas de  $R \times V_G$  em atmosfera de Argônio após condicionamento a  $200^\circ\text{C}$  (curva azul) para dispositivo contendo contatos metálicos de  $\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  com geometria padrão e em atmosfera contendo 20% de hidrogênio (curva vermelha).

Vimos no capítulo 4 que além da influência do tipo do contato metálico, a detecção do hidrogênio depende da geometria do dispositivo. Portanto, para averiguar qual a geometria adequada que forneceria melhor resposta ao  $\text{H}_2$ , foi fabricado um dispositivo contendo contatos metálicos com comprimentos  $d=0.5\mu\text{m}$  e  $d=2\mu\text{m}$ , mantendo fixas a distância entre os terminais ( $L=1\mu\text{m}$ ) e largura do canal ( $W=3\mu\text{m}$ ). As medidas apresentadas foram realizadas entre dois terminais vizinhos de mesmo comprimento  $d$  nas mesmas condições de temperatura e concentração de  $\text{H}_2$ , mostradas na figura 5.7. Como parâmetro usado para comparação, tomamos a variação da resistência devido ao surgimento do segundo CNP para os dois casos apresentados na figura 5.7 (metodologia exemplificada na figura 5.6 em I).



**Figura 5.7.** Curvas de sensibilidade em função do tempo para GFET contendo contatos metálicos de  $\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  de diferentes comprimentos ( $L=0.5\mu\text{m}$ -curva vermelha e  $L=2\mu\text{m}$ -curva azul) na presença de 20% de  $\text{H}_2$ , realizadas a  $T=200^\circ\text{C}$ .

Verificou-se neste caso que a sensibilidade ao  $H_2$  para contatos de  $2\mu m$  é bem mais expressiva do que para contatos de  $0,5\mu m$ . Esta observação também vai de acordo com resultados apresentados no capítulo anterior (figura 4.11), que apontam uma variação na resistência bem mais intensa em contatos com maiores comprimentos ( $d$ ), causada pela formação do segundo ponto de neutralidade. Através das curvas de sensibilidade em função do tempo, também foram estimados os tempos de adsorção e dessorção ao hidrogênio. O tempo de adsorção obtido para o dispositivo com contatos de  $d=2\mu m$  é de 54s, mesma ordem de grandeza dos sensores comerciais [20]. Esta melhora significativa no tempo de adsorção pode ser atribuída ao aumento na área da interface metal-grafeno, em outras palavras, a dopagem local gerada pelos contatos metálicos no grafeno é maior no caso de contatos mais longos (mantendo fixa a distância entre eles de  $L=1\mu m$ ). Note que, para o mesmo tipo de contato metálico usado na confecção do dispositivo ( $Au/Cr_2O_3$ ), esse tempo de resposta é bem menor do que o tempo estimado para  $d=1\mu m$  (dispositivo C da tabela 5.1).

Uma característica semelhante foi observada para contatos com  $d=0,5\mu m$ , onde o tempo de adsorção calculado foi de 2,4min, que também é menor que o tempo obtido para  $d=1\mu m$ . Neste ponto, é importante ressaltar que as medidas apresentadas na figura 5.4 para o dispositivo com  $Au/Cr_2O_3$  e a apresentada na figura 5.6 foram realizadas em dispositivos diferentes. Deste modo, podemos afirmar que o tempo de resposta varia de um dispositivo para o outro, que poderá ser observado novamente nos resultados a seguir.

Além do tempo de adsorção, observou-se uma expressiva diminuição no tempo de dessorção do hidrogênio para o dispositivo com contatos mais finos ( $0,5\mu m$ ). Os resultados obtidos para dispositivos fabricados com contatos de comprimento  $d \geq 1\mu m$ , apresentaram tempos de dessorção da ordem de 3h, em contrapartida, ao diminuir a largura dos contatos, este tempo cai para aproximadamente 35min, comparável ao melhor tempo de dessorção obtido até agora para o dispositivo A da tabela 5.1, que contém contatos metálicos de Au puro. Como acreditamos que o  $H_2$  pode penetrar na interface metal-grafeno, o processo de saída do gás desta região deve ser mais lento para contatos com comprimentos maiores (maior área de interface), e mais rápido para contatos mais finos (menor área de interface), por essa razão obtivemos tempos de dessorção menores ao diminuir a área de interface. Apesar da melhora no tempo de reversibilidade, a sensibilidade do dispositivo para a mesma concentração de  $H_2$  cai consideravelmente se compararmos os resultados entre  $d=2\mu m$  e  $d=0,5\mu m$ .

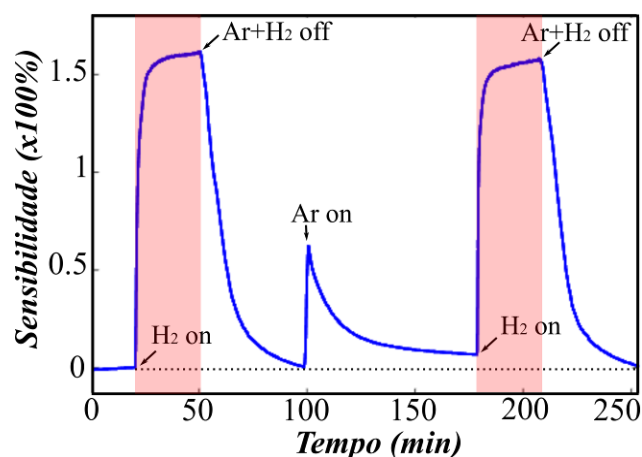
A tabela 5.2 traz um resumo das características dos sensores que foram avaliadas até este ponto. Observa-se então que há uma otimização nos parâmetros associados a detecção do

H<sub>2</sub> atribuída a utilização de contatos metálicos compostos por Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pode-se também observar que as variações no comprimento dos contatos metálicos do dispositivo influenciaram na detecção do H<sub>2</sub>. Comparando os parâmetros apresentados abaixo, os melhores resultados para dispositivos com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram obtidos para contatos com  $d=0.5\mu\text{m}$ , apesar da diminuição na sensibilidade.

Nome dos dispositivos	Dispositivo	Comprimento dos contatos metálicos (d)	Tempo de adsorção	Tempo de dessorção
(*)	Au/Cr/Grafeno/h-Bn/Grafite/SiO <sub>2</sub>	1 $\mu\text{m}$	10min*	----
A	Au/Grafeno/SiO <sub>2</sub>	1 $\mu\text{m}$	7min	40min
B	Au/Cr/Grafeno/SiO <sub>2</sub>	1 $\mu\text{m}$	7min	4horas
C	Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Grafeno/SiO <sub>2</sub>	1 $\mu\text{m}$	6min	3,5horas
D	Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Grafeno/SiO <sub>2</sub>	2 $\mu\text{m}$	0,54s	3horas
E	Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Grafeno/SiO <sub>2</sub>	0,5 $\mu\text{m}$	2,4min	35min

**Tabela 5.2.** Comparação dos resultados apresentados na literatura, para [H<sub>2</sub>]=50% (dados extraídos de [24]\*) e apresentados no texto para todos os dispositivos sob efeito de exposição a [H<sub>2</sub>]=20%. Todos os resultados foram obtidos a partir de medidas realizadas a 200°C.

Como visto na tabela 5.2, apesar do progresso obtido, o tempo de dessorção continua bastante significativo. A fim de melhorar ainda mais este parâmetro, estudou-se também o comportamento da reversibilidade do sistema ao interromper o fluxo do Argônio no instante em que o fluxo de hidrogênio também é interrompido. As medidas apresentadas na figura 5.8 foram realizadas para dispositivos com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com geometria padrão ( $L=1\mu\text{m}$ ,  $d=1\mu\text{m}$  e  $W=3\mu\text{m}$ ), mesma geometria do dispositivo C da tabela 5.2. A curva de sensibilidade em função do tempo apresenta dois ciclos para uma mesma concentração de H<sub>2</sub> ([H<sub>2</sub>]=20%), obtidas a temperatura  $T=200^\circ\text{C}$ . Na figura 5.8 estão indicados os instantes em que o fluxo de Ar e H<sub>2</sub> foram ligados e desligados.



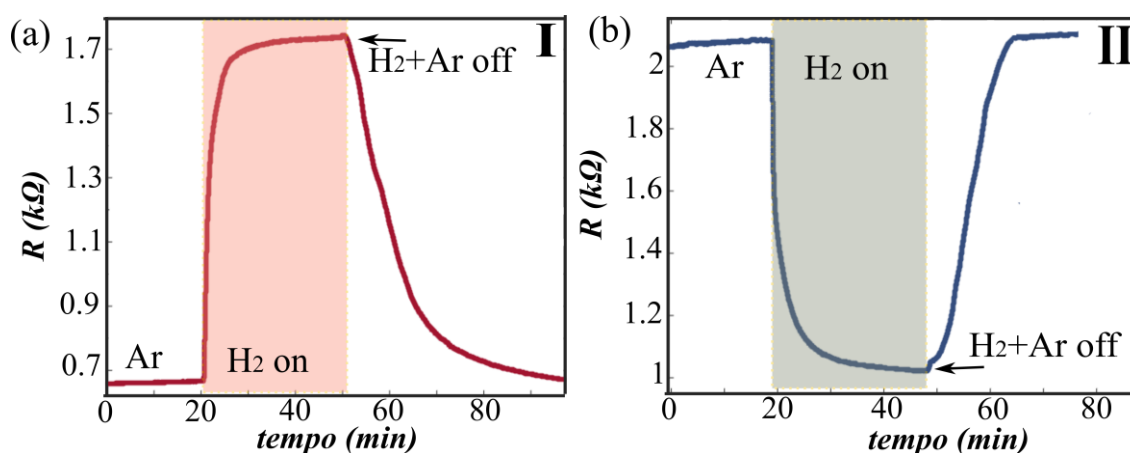
**Figura 5.8.** Curvas de sensibilidade em função do tempo sob atmosfera de Argônio (500 sccm) e hidrogênio ([H<sub>2</sub>]=20%). Na figura em destaque os pontos em que os fluxos são interrompidos ou religados de H<sub>2</sub> e Ar.

Note que a curva apresenta um tempo de retorno ao interromper o fluxo do H<sub>2</sub> bem menor se comparado aos resultados obtidos para o dispositivo C da tabela 5.2, que também possui mesma geometria ( $d=1\mu\text{m}$ ). Estimado da mesma forma exemplificada na figura 5.5, o tempo de dessorção foi da ordem de 40 min enquanto o tempo de resposta foi da ordem de 4,3 min. A diminuição no tempo de dessorção (de aproximadamente 3h para 40min) possui ligação com a ausência do Ar durante o processo. Podemos levar em consideração que colisões entre as moléculas de Argônio e hidrogênio podem dificultar a saída do H<sub>2</sub> da interface metal-grafeno, gerando o aumento no tempo de dessorção do gás. Essa é uma possível causa para a diminuição no tempo de reversibilidade do sistema. Por outro lado, um fluxo contínuo de gás (Argônio) na câmara a 200°C gera uma diminuição da temperatura real do dispositivo. Consequentemente, interromper o fluxo de Argônio geraria um aumento na temperatura do dispositivo e esse acréscimo na temperatura facilitaria a dessorção, que, como já foi discutido anteriormente, é um fenômeno termicamente ativado.

Após a total reversibilidade do sistema, adiciona-se novamente o Argônio na câmara, causando um aumento na variação da resistência, este intervalo em que o fluxo de argônio manteve-se constante na câmara, juntamente com o tempo de espera para estabilizar o sistema pode ser observado na figura 5.7. Esta oscilação na resistência se dá pelo aumento do fluxo de gás na câmara e a expulsão das moléculas de oxigênio que fatalmente podem entrar pelas linhas de gás quando ele está desligado. Note que o segundo ciclo apresenta também sensibilidade semelhante ao primeiro, o que mostra que o dispositivo não sofreu envenenamento ou mudança

permanente, como foi discutido anteriormente, deste modo, um mesmo dispositivo pode ser usado na realização de várias medidas de detecção de  $H_2$ .

A figura 5.9 apresenta uma comparação entre as duas maneiras de se monitorar o sensoriamento do  $H_2$  descrita anteriormente na figura 5.6. Este estudo foi realizado em dispositivos com contatos metálicos de  $Au/Cr_2O_3$  e geometria padrão. Até este ponto, todas as medidas apresentadas de sensibilidade em função do tempo foram obtidas monitorando a variação da resistência com o surgimento do segundo ponto de neutralidade, indicado na figura 5.6 como I. Porém, para elevadas temperaturas ocorre também o deslocamento dos pontos de neutralidade de carga quando o dispositivo é exposto ao hidrogênio. Esse deslocamento gera uma diminuição considerável da resistência, indicado na figura 5.6 como II. Podemos então adotar essa variação da resistência também como parâmetro para detecção do  $H_2$ . A figura 5.9 apresenta essa análise, com o objetivo de verificar qual das duas fenomenologias apresenta maior e mais rápida resposta ao  $H_2$ .



**Figura 5.9.** (a) Medidas de resistência ( $R$ ) em função do tempo mantendo  $V_G = -37V$  (indicado em I da figura 5.6) sob fluxo contínuo de 500 sccm de Argônio e sob  $[H_2]=20\%$ . (c) Resistência monitorada em função do tempo para  $V_G = -11V$  (indicado em II da figura 5.6) sob fluxo contínuo de 500 sccm de Argônio e sob  $[H_2]=20\%$ . As medidas foram realizadas em  $T=200^\circ C$ .

O primeiro caso apresenta a variação da resistência gerada pelo surgimento do segundo CNP (indicada em I da figura 5.6), representado na figura 5.9(a), para 20% de hidrogênio. Os tempos de adsorção e dessorção estimados através dos resultados da figura 5.9(a) são respectivamente 4,5min e 25min, e 142% de sensibilidade máxima ao  $H_2$ . Por outro lado, a variação de resistência em função do tempo devido ao deslocamento do primeiro ponto de neutralidade (indicado em II da figura 5.6) está representada na figura 5.9(b). Os tempos de adsorção e dessorção estimados para a curva de  $R \times tempo$  da figura 5.9(b) são de 7min e 15min respectivamente, enquanto a sensibilidade máxima é de 54%. Portanto, os resultados

apresentados na figura 5.9 mostram que ambos os parâmetros podem ser adotados como referência na detecção de H<sub>2</sub>.

Comparando os resultados obtidos das medidas apresentadas na figura 5.9 com os resultados apresentados na tabela 5.2, concluímos que os dispositivos com geometria padrão, quando expostos ao H<sub>2</sub> podem apresentar parâmetros ainda mais satisfatórios na detecção do gás se comparado ao dispositivo com contatos metálicos com  $d=0,5\mu\text{m}$ . A tabela 5.3 mostra um um resumo desses resultados:

Nome do dispositivo	Dispositivo	Comprimento dos contatos metálicos (d)	Tempo de adsorção	Tempo de dessorção	Sensibilidade (%)
E	Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Grafeno/SiO <sub>2</sub>	0,5 $\mu\text{m}$	2,4min	35min	19%
F (II)	Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Grafeno/SiO <sub>2</sub> - Figura 5.9(a)	1 $\mu\text{m}$	4min	25min	142%
F (II)	Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Grafeno/SiO <sub>2</sub> - Figura 5.9(b)	1 $\mu\text{m}$	7min	15min	54%

**Tabela 5.3.** Comparação dos parâmetros de detecção do H<sub>2</sub> para dois dispositivos contendo contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e diferentes comprimentos de contatos ( $d=0,5\mu\text{m}$  e  $d=1\mu\text{m}$ ), ambos expostos a mesmas condições de temperatura ( $T=200^\circ\text{C}$ ) e concentração de H<sub>2</sub> ( $[\text{H}_2]=20\%$ ).

Note que, levando em consideração os parâmetros associados a reversibilidade e resposta ao H<sub>2</sub>, observamos que o dispositivo com geometria padrão apresenta maior eficiência na detecção desse gás. Portanto, podemos concluir que é possível desenvolver sensores de hidrogênio baseados em dispositivos de grafeno capazes de detectar este gás com excelente tempo de resposta e sensibilidade. Além do mais, o sistema apresenta reversibilidade, sem nenhum resquício de envenenamento ou mudanças permanentes no dispositivo, gerando a possibilidade de utilização do sensor por longos períodos de tempo. É preciso destacar também que a sensibilidade do sensor apresenta uma variação de um dispositivo para o outro. Essas características são provenientes de algum fator contaminante nas amostras devido ao processo de fabricação ou defeitos estruturais na interface SiO<sub>2</sub>/grafeno que geram variações nas medidas elétricas entre os dispositivos.



---

### 5.3- Discussão dos Resultados e Conclusões Parciais

Os resultados apresentados neste capítulo mostram a aplicabilidade dos transistores de efeito de campo de grafeno na detecção do hidrogênio. Pode-se concluir, pelos resultados obtidos, que os dispositivos com contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam melhor tempo de resposta ao H<sub>2</sub>, em comparação com dispositivos contendo contatos metálicos de Au ou Au/Cr. Mostrou-se também que o tempo de dessorção é consideravelmente lento, e pode ser otimizado ao variar a geometria do dispositivo ou interrompendo o fluxo do gás carreador (no caso apresentado, o Argônio) durante o processo de dessorção do gás. Portanto, o dispositivo que apresenta melhor desempenho na aplicação como sensor de hidrogênio desenvolvido neste trabalho possui geometria padrão, contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e necessita da ausência de Ar para acelerar o tempo de dessorção do H<sub>2</sub>.

Investigou-se também o comportamento da sensibilidade do dispositivo contendo contatos metálicos de Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob diferentes condições de temperatura e concentração do gás. É importante notar que os dispositivos apresentam significativa resposta ao gás mesmo em condições de temperatura ambiente (alta sensibilidade). Observou-se também que o processo de dessorção é termicamente ativado, e que a sensibilidade do dispositivo aumenta com a temperatura. Além do mais, o dispositivo apresenta elevada sensibilidade ao hidrogênio mesmo a concentrações muito pequenas. Deste modo, pode-se dizer que o dispositivo possui grande capacidade de sensoriamento de hidrogênio.

# Capítulo 6

## Considerações Finais e Perspectivas

No presente trabalho apresentamos uma investigação da importância da interface metal-grafeno na interação do hidrogênio molecular. Observou-se, portanto, que na presença de  $H_2$  os dispositivos de grafeno podem apresentar respostas distintas ao gás, dependendo das características do metal usado como eletrodo metálico e da geometria do dispositivo. Os resultados mostraram que na presença do hidrogênio as curvas de resistência em função do potencial de porta podem apresentar três tipos de características distintas, dependendo do tipo de interação entre metal e grafeno. Quando os contatos interagem fortemente com o grafeno, ocorre a inversão da assimetria das curvas, quando os contatos interagem fracamente com o grafeno, há o surgimento de duplo-CNP e há um fenômeno comum aos dois casos que consiste na dopagem global do tipo-n, observada devido ao deslocamento do(s) CNP(s) para potenciais mais negativos.

Estudamos a formação do segundo ponto de neutralidade, que surge unicamente na presença do hidrogênio em dispositivos contendo contatos metálicos de  $Au/Cr_2O_3$ . Observamos que este fenômeno é fortemente influenciado pela geometria do dispositivo. Vimos que o segundo ponto de neutralidade, assim como a assimetria nas curvas, são características que surgem unicamente quando dispositivos na geometria invasiva são expostos ao  $H_2$ , o que mostra que a resposta ao hidrogênio se dá devido a uma interação de interface metal-grafeno, e que não há adsorção ou reações permanentes entre grafeno e hidrogênio. Além do mais, as medidas obtidas para diferentes condições de concentração, temperatura, fatores geométricos do dispositivo ou composição dos contatos metálicos apresentaram reversibilidade à exposição ao

H<sub>2</sub>, portanto, podemos concluir que não há nenhuma modificação química no grafeno permanente.

Ainda sobre os efeitos da geometria dos dispositivos, observou-se que quanto maior o comprimento dos contatos metálicos, maior o segundo ponto de neutralidade, mantendo-se fixa a distância entre os contatos. De modo análogo, mantendo-se fixo o comprimento dos contatos, aumentando o comprimento dos canais de condução, há uma diminuição do segundo ponto de neutralidade na presença do H<sub>2</sub>. Por meio das curvas obtidas de  $R \times V_G$  foi possível estudar a variação da resistência dos contatos sob exposição ao H<sub>2</sub>, além de confirmar a variação da natureza da dopagem local que os contatos exercem sobre o grafeno. Contudo, estudou-se também que o duplo pico pode surgir espontaneamente, logo após a fabricação do dispositivo, sem a presença de hidrogênio, observado para dispositivos com espessuras maiores de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5nm ou 10nm).

Motivados pelos resultados apresentados no capítulo 4, o capítulo 5 destinou-se aos resultados obtidos investigando as características do dispositivo de grafeno aplicado em sensor de hidrogênio. Observamos, portanto, que esses dispositivos podem ser aplicados como sensores de hidrogênio, com excelente tempo de resposta ao gás, além de total reversibilidade do sistema. O melhor resultado na detecção de H<sub>2</sub> obtido apresenta tempos de resposta da ordem de 7min e dessorção de 15min. O sensor apresentado pode operar numa larga escala de concentração do hidrogênio, além de operar a uma elevada faixa de temperatura, inclusive em condições ambientes, na ausência de oxigênio ou qualquer outro elemento catalisador do hidrogênio.

Como perspectiva, do ponto de vista de aplicação do dispositivo como sensor de hidrogênio, pode-se fabricar dispositivos cada vez mais seletivos ao gás hidrogênio, pois é conhecido que os dispositivos de grafeno são sensíveis a outros tipos de gases, como O<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> [8,80]. Uma técnica que pode ser usada para bloquear a influencia destas moléculas no grafeno é o encapsulamento dos dispositivos com polímero cuja rede seja suficientemente espaçada (da mesma ordem de grandeza do raio cinético do H<sub>2</sub>) de modo que o hidrogênio consiga atravessá-lo até chegar na interface metal-grafeno [34]. Porém, é possível que o tempo de adsorção e dessorção se tornem maiores, devido a dificuldade do gás de fluir até a interface e posteriormente dessorver para o ambiente. Além do fato de que algumas moléculas menores (da ordem das moléculas de hidrogênio) podem eventualmente também intercalar na estrutura polimérica, chegando ao canal de condução, desse modo, usando esta técnica de

encapsulamento, seria possível garantir a seletividade do sensor a apenas um grupo de gases, mas não a todos.

## Referências

1. Balandin, A.A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat. Publ. Gr.* **2011**, *10*, 569–581.
2. Papageorgiou, Dimitrios G.; Kinloch, Ian A.; Young, R.J. Mechanical properties graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science.* **2017**, 75–127.
3. Novoselov, K.S.; Fal'Ko, V.I.; Colombo, L.; Gellert, P.R.; Schwab, M.G.; Kim, K. A roadmap for graphene. *Nature* **2012**, *490*, 192–200.
4. Schwierz, F. Graphene transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 487–496.
5. Zhan, B.; Li, C.; Yang, J.; Jenkins, G.; Huang, W.; Dong, X. Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing. *Small* **2014**, *10*, 4042–4065.
6. Yan, F.; Zhang, M.; Li, J. Solution-Gated Graphene Transistors for Chemical and Biological Sensors. *Adv. Healthc. Mater.* **2014**, *3*, 313–331.
7. Ha, N.H.; Nam, N.H.; Dung, D.D.; Phuong, N.H.; Thach, P.D.; Hong, H.S. Hydrogen Gas Sensing Using Palladium-Graphene Nanocomposite Material Based on Surface Acoustic Wave. *J. Nanomater.* **2017**, 1–6.
8. 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 Actuators B Chem.* **2018**, *266*, 438–446.
9. Zhang, Z.; Zou, X.; Xu, L.; Liao, L.; Liu, W.; Ho, J.; Xiao, X.; Jiang, C.; Li, J. Hydrogen gas sensor based on metal oxide nanoparticles decorated graphene transistor. *Nanoscale* **2015**, *7*, 10078–10084.
10. Wang, F.; Zhang, Y.; Tian, C.; Girit, C.; Zettl, A.; Crommie, M.; Shen, Y.R. Gate-variable optical transitions in graphene. *Science.* **2008**, *320*, 206–209.
11. Li, J.; Niu, L.; Zheng, Z.; Yan, F. Photosensitive graphene transistors. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5239–5273.
12. Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A.C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 611–622.

13. Barcelos, I.D.; Cadore, A.R.; Alencar, A.B.; Maia, F.C.B.; Mania, E.; Oliveira, R.F.; Bufon, C.C.B.; Malachias, Â.; Freitas, R.O.; Moreira, R.L.; et al. Infrared Fingerprints of Natural 2D Talc and Plasmon-Phonon Coupling in Graphene-Talc Heterostructures. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 1912–1918.
14. Nouchi, R. Contact resistance at planar metal contacts on bilayer graphene and effects of molecular insertion layers. *Nanotechnology* **2017**, *28*, 1–8.
15. Barraza-Lopez, S.; Vanević, M.; Kindermann, M.; Chou, M.Y. Effects of metallic contacts on electron transport through graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 076807.
16. Das, S.; Schulman, D.S.; Arnold, A.J. Contact engineering for 2D materials and devices. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 3037–3058.
17. Harley-trochimczyk, A.; Chang, J.; Zhou, Q.; Dong, J.; Pham, T.; Worsley, M.A.; Maboudian, R.; Zettl, A.; Mickelson, W. Chemical Catalytic hydrogen sensing using microheated platinum nanoparticle-loaded graphene aerogel. *Sensors Actuators B. Chem.* **2015**, *206*, 399–406.
18. Phan, D.; Chung, G. Characteristics of resistivity-type hydrogen sensing based on palladium-graphene nanocomposites. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *39*, 620–629.
19. Anand, K.; Singh, O.; Pal, M.; Kaur, J.; Chand, R. Chemical Hydrogen sensor based on graphene / ZnO nanocomposite. *Sensors Actuators B. Chem.* **2014**, *195*, 409–415.
20. Hübert, T.; Boon-Brett, L.; Black, G.; Banach, U. Hydrogen sensors - A review. *Sensors Actuators, B Chem.* **2011**, *157*, 329–352.
21. Ball, M.; Weeda, M. *The hydrogen economy—Vision or reality?*; Elsevier Ltd., **2016**.
22. Ferreira-aparicio, P.; Conde, J.J.; Chaparro, A.M. *2 - Fundamentals and components of portable hydrogen fuel-cell systems*; Elsevier Inc. **2018**, ISBN 9780128131282.
23. Wurster, R. *9 - Hydrogen safety*; Elsevier Ltd., **2016**, ISBN 978-1-78242-364-5.
24. 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. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 033109.
25. Gupta, R.B. *Hydrogen Fuel: Production, Transport and Storage*; Taylor & F.; CRC Press, **2008**, ISBN 9781420045758.
26. Manjavacas, G.; Nieto, B. *Hydrogen sensors and detectors*; Elsevier Ltd. **2015**, ISBN 9781782423645.
27. Buttner, W.J.; Post, M.B.; Burgess, R.; Rivkin, C. An overview of hydrogen safety sensors and requirements. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 2462–2470.

28. Öztürk, S.; Kılınç, N. Pd thin films on flexible substrate for hydrogen sensor. *J. Alloys Compd.* **2016**, *674*, 179–184.
29. Wang, M.; Feng, Y. Palladium-silver thin film for hydrogen sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **2007**, *123*, 101–106.
30. Tanwar, S.K.; Chandra, R.; Jain, R.; Agrawal, R.D.; Gautam, Y.K. Studies on hydrogen sensing properties of nanostructured Pd and Pd/Mg thin films prepared by pulsed laser deposition. *Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *176*, 453–459.
31. Lange, U.; Hirsch, T.; Mirsky, V.M.; Wolfbeis, O.S. Hydrogen sensor based on a graphene – palladium nanocomposite. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3707–3712.
32. Phan, D.; Chung, G. Characteristics of resistivity-type hydrogen sensing based on palladium-graphene nanocomposites. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *39*, 620–629.
33. Chu, B.H.; Lo, C.F.; Nicolosi, J.; Chang, C.Y.; Chen, V.; Strupinski, W.; Pearton, S.J.; Ren, F. Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on SiC. *Sensors Actuators, B Chem.* **2011**, *157*, 500–503.
34. Hong, J.; Lee, S.; Seo, J.; Pyo, S.; Kim, J.; Lee, T. A highly sensitive hydrogen sensor with gas selectivity using a PMMA membrane-coated Pd nanoparticle/single-layer graphene hybrid. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3554–3561.
35. Park, M.; Yun, Y.J.; Lee, M.; Jeong, D.H.; Jun, Y.; Park, Y.W.; Kim, B.H. Local doping of graphene devices by selective hydrogen adsorption. *AIP Adv.* **2015**, *5*, 1–6.
36. Basu, S.; Hazra, S.K. Graphene–Noble Metal Nano-Composites and Applications for Hydrogen Sensors. *J. carbon Res.* **2017**, *3*, 1–15.
37. Hazra, S.B. and S.K. Graphene-Based junction Devices for hydrogen sensors. In *INTECH*; 2016; pp. 119–142.
38. Nicolosi, J.; Pearton, S.J.; Strupinski, W.; Chu, B.H.; Ren, F.; Lo, C.F. Effect of Coated Platinum Thickness on Hydrogen Detection Sensitivity of Graphene-Based Sensors. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, K43.
39. Gyun, M.; Kim, D.; Kyun, D.; Kim, T.; Uk, H.; Myoung, H.; Yoo, J.; Hong, S.; June, T.; Hyup, Y. Chemical Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration. *Sensors Actuators B. Chem.* **2012**, *169*, 387–392.
40. Geim, A. K.; Novoselov, K.S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
41. Novoselov, K.S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T.J.; Khotkevich, V. V; Morozov, S. V; Geim, A.K. Two-dimensional atomic crystals. **2005**, *102*, 10451–10453.
42. Katsnelson, M.I. Graphene : carbon in two dimensions. *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–27.

43. Castro Neto, A.H.; Peres, N.M.R.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Guinea, F. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.
44. Peres, N.M.R. The transport properties of graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 323201.
45. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Cengage Learning Inc. **1976**.
46. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; Oitava Edi.; **2005**; ISBN 0.471.4152-X.
47. Reich, S.; Maultzsch, J.; Thomsen, C.; Ordejo, P. Tight-binding description of graphene. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 1–5.
48. Torres, Luis E.F. Foa; Roche, Stephan; Charlier, Jean-Christophe *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport*; **2014**.
49. Allain, P.E.; Fuchs, J.N. Klein tunneling in graphene : optics with massless electrons. **2011**, *317*, 301–317.
50. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* . **2004**, *306*, 666–669.
51. Ferrari, A.C.; Bonaccorso, F.; Fal’ko, V.; Novoselov, K.S.; Roche, S.; Bøggild, P.; Borini, S.; Koppens, F.H.L.; Palermo, V.; Pugno, N.; et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* **2015**, *7*, 4598–4810.
52. Tan, Y.W.; Zhang, Y.; Bolotin, K.; Zhao, Y.; Adam, S.; Hwang, E.H.; Das Sarma, S.; Stormer, H.L.; Kim, P. Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 10–13.
53. Cho, S.; Fuhrer, M.S. Charge transport and inhomogeneity near the minimum conductivity point in graphene. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 8–11.
54. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M.I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A.A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
55. Ryu, S.; Liu, L.; Berciaud, S.; Yu, Y.; Liu, H.; Kim, P.; Flynn, G.W.; Brus, L.E. Atmospheric Oxygen Binding and Hole Doping in Deformed Graphene on a SiO<sub>2</sub> Substrate. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4944–4951.
56. Huard, B.; Stander, N.; Sulpizio, J.A.; Goldhaber-Gordon, D. Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene. *Phys. Rev. B - Condens.*

- 
- Matter Mater. Phys.* **2008**, 78, 1–4.
57. Giovannetti, G.; Khomyakov, P.A.; Brocks, G.; Karpan, V.M.; Van Den Brink, J.; Kelly, P.J. Doping graphene with metal contacts. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 4–7.
58. Andrei, E.Y.; Li, G.; Du, X. Electronic properties of graphene: A perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport. *Reports Prog. Phys.* **2012**, 75.
59. Madhavan, G. Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures [Book Review]. *Cambridge Univ. Press* **2005**, 1, 1–527.
60. Ando, T. Screening Effect and Impurity Scattering in Monolayer Graphene. *J. Phys. Soc. Japan* **2006**, 75, 074716.
61. Kłos, J.W.; Zozoulenko, I. V. Effect of short- and long-range scattering on the conductivity of graphene: Boltzmann approach vs tight-binding calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, 82, 2–5.
62. Hwang, E.H.; Adam, S.; Sarma, S. Das. Carrier transport in two-dimensional graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 2–5.
63. Cadore, A.R. Estudo das Propriedades Elétricas e de Sensoriamento de H<sub>2</sub> em Heteroestruturas Bidimensionais de Grafeno Estudo das Propriedades Elétricas e de Sensoriamento de H<sub>2</sub> em Heteroestruturas Bidimensionais de Grafeno. *Tese apresentada a UFMG* **2017**.
64. Song, S.M.; Park, J.K.; Sul, O.J.; Cho, B.J. Determination of work function of graphene under a metal electrode and its role in contact resistance. *Nano Lett.* **2012**, 12, 3887–3892.
65. Song, S.M.; Cho, B.J. Contact resistance in graphene channel transistors. *Carbon Lett.* **2013**, 14, 162–170.
66. Low, T.; Hong, S.; Appenzeller, J.; Datta, S.; Lundstrom, M.S. Conductance asymmetry of graphene p-n junction. *IEEE Trans. Electron Devices* **2009**, 56, 1292–1299.
67. D. A. Neamen *Semiconductor Physics and Devices*; MacGraw-Hill, Ed.; New York, **2003**.
68. Datta, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*; Press, C.U., Ed.; Cambridge University: United Kingdom, **1995**; ISBN 0521416043.
69. Khomyakov, P.A.; Giovannetti, G.; Rusu, P.C.; Brocks, G.; Van Den Brink, J.; Kelly, P.J. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, 79, 1–12.
70. Nouchi, R.; Tanigaki, K. Competitive interfacial charge transfer to graphene from the



- electrode contacts and surface adsorbates. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 083107.
71. Nouchi, R.; Tanigaki, K. Charge-density depinning at metal contacts of graphene field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 253503.
  72. Giubileo, F.; Di Bartolomeo, A. The role of contact resistance in graphene field-effect devices. *Prog. Surf. Sci.* **2017**, *92*, 143–175.
  73. Bartolomeo, A. Di; Giubileo, F.; Santandrea, S.; Romeo, F.; Citro, R.; Schroeder, T.; Lupina, G. Charge transfer and partial pinning at the contacts as the origin of a double dip in the transfer characteristics of graphene-based field-effect transistors. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 275702.
  74. Zhang, C.; Xie, D.; Xu, J.-L.; Li, X.-M.; Sun, Y.-L.; Dai, R.-X.; Li, X.; Zhu, H.-W. HfO<sub>2</sub> dielectric thickness dependence of electrical properties in graphene field effect transistors with double conductance minima. *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 144301.
  75. Feng, T.; Xie, D.; Xu, J.; Zhao, H.; Li, G.; Ren, T.; Zhu, H. Back-gate graphene field-effect transistors with double conductance minima. *Carbon N. Y.* **2014**, *79*, 363–368.
  76. Nouchi, R.; Tanigaki, K. Path of the current flow at the metal contacts of graphene field-effect transistors with distorted transfer characteristics. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 033112.
  77. Wang, J.X.; Huang, Q.Q.; Wu, C.L.; Wei, Z.J.; Xuan, N.N.; Sun, Z.Z.; Fu, Y.Y.; Huang, R. Realization of controllable graphene p-n junctions through gate dielectric engineering. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 80496–80500.
  78. Meunier, M. Electron beam lithography using a PMMA / P ( MMA 8 . 5 MAA ) bilayer for negative tone lift-off process. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2015**, *061602*.
  79. Pmma, N. NANO PMMA and Copolymer <sup>TM</sup>.
  80. Silvestre, I.; De Morais, E.A.; Melo, A.O.; Campos, L.C.; Goncalves, A.M.B.; Cadore, A.R.; Ferlauto, A.S.; Chacham, H.; Mazzoni, M.S.C.; Lacerda, R.G. Asymmetric effect of oxygen adsorption on electron and hole mobilities in bilayer graphene: Long- and short-range scattering mechanisms. *ACS Nano* **2013**, *7*, 6597–6604.
  81. Rezende, N.P.; Cadore, A.R.; Gadelha, A.C.; Pereira, C.L.; Ornelas, V.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Ferlauto, A.S.; Malachias, A.; Campos, L.C.; et al. Probing the Electronic Properties of Monolayer MoS<sub>2</sub> via Interaction with Molecular Hydrogen. *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *5*, 1800591.
  82. Romero, H.E.; Shen, N.; Joshi, P.; Gutierrez, H.R.; Tadigadapa, S.A.; Sofu, J.O.; Eklund, P.C. n-Type Behavior of Graphene Supported on Si/SiO<sub>2</sub> Substrates. *ASC Nano* **2008**, *2*,

- 
- 2037–2044.
83. John F. Moulder, Willian F. Stickle, Peter E. Sobol, K.D.B. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; **1992**, Vol. 18; ISBN 096481241X.
84. Peng, S.; Jin, Z.; Zhang, D.; Shi, J.; Niu, J.; Huang, X.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Yu, G. How Do Contact and Channel Contribute to the Dirac Points in Graphene Field-Effect Transistors? *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4*, 1800158.
85. Wang, L.; Meric, I.; Huang, P.Y.; Gao, Q.; Gao, Y.; Tran, H.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Campos, L.M.; Muller, D.A.; et al. One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material. *Science*. **2013**, *342*, 614–617.
86. 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. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 233101.
87. Chiu, H.Y.; Perebeinos, V.; Lin, Y.M.; Avouris, P. Controllable p-n junction formation in monolayer graphene using electrostatic substrate engineering. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4634–4639.
88. Hong, S.J.; Park, M.; Kang, H.; Lee, M.; Soler-Delgado, D.; Shin, D.S.; Kim, K.H.; Kubatkin, S.; Jeong, D.H.; Park, Y.W.; et al. Verification of electron doping in single-layer graphene due to H<sub>2</sub> exposure with thermoelectric power. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 142110.
89. Kim, B.H.; Hong, S.J.; Baek, S.J.; Jeong, H.Y.; Park, N.; Lee, M.; Lee, S.W.; Park, M.; Chu, S.W.; Shin, H.S.; et al. N-type graphene induced by dissociative H<sub>2</sub> adsorption at room temperature. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–6.
90. Xia, F.; Perebeinos, V.; Lin, Y.M.; Wu, Y.; Avouris, P. The origins and limits of metal-graphene junction resistance. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 179–184.
91. Peng, S.; Jin, Z.; Zhang, D.; Shi, J.; Zhang, Y.; Yu, G. Evidence of electric field-tunable tunneling probability in graphene and metal contact. *Nanoscale* **2017**, *9*, 9520–9528.
92. Karnatak, P.; Sai, T.P.; Goswami, S.; Ghatak, S.; Kaushal, S.; Ghosh, A. Current crowding mediated large contact noise in graphene field-effect transistors. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–8.
93. Nagashio, K.; Nishimura, T.; Kita, K.; Toriumi, A. Metal/graphene contact as a performance Killer of ultra-high mobility graphene - Analysis of intrinsic mobility and contact resistance. *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM* **2009**, 565–568.
94. Nouchi, R.; Saito, T.; Tanigaki, K. Observation of negative contact resistances in

- 
- graphene field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 084314.
95. Nouchi, Ryo; Saito, Tatsuya; Tanigaki, K.. Determination of Carrier Type Doped from Metal Contacts to Graphene by Channel-Length-Dependent Shift of Charge Neutrality Points. **2011**, *4*, 035101.
96. Miremadi, B.K.; Singh, R.C.; Chen, Z.; Roy Morrison, S.; Colbow, K. Chromium oxide gas sensors for the detection of hydrogen, oxygen and nitrogen oxide. *Sensors Actuators B Chem.* **1994**, *21*, 1–4.
97. Sun, Y.; Xie, D.; Zhang, C.; Li, X.; Xu, J.; Sun, M.; Teng, C.; Li, X.; Zhu, H. Poly (ethylene imine)-modulated transport behaviors of graphene field effect transistors with double Dirac points. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121*, 134305.
98. Rahbarpour, S.; Hossein-Babaei, F. Hydrogen Detection with Noble Metal-TiO<sub>2</sub> Schottky Diodes. *Key Eng. Mater.* **2011**, *495*, 289–293.
99. Watkins, W.L.; Borensztein, Y. Mechanism of hydrogen adsorption on gold nanoparticles and charge transfer probed by anisotropic surface plasmon resonance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 27397–27405.
100. Pereira, C.L.; Cadore, A.R.; Rezende, N.P.; Gadelha, A.; Soares, E.A.; Chacham, H.; Campos, L.C.; Lacerda, R.G. Reversible doping of graphene field effect transistors by molecular hydrogen: the role of the metal / graphene interface. *2D Mater.* **2019**, *6*, 025037.