

Jéssica Santos Lemos

**Estudos de heteroestruturas de grafeno sobre nitreto de boro hexagonal utilizando espectroscopia Raman**

Dissertação 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 Mestre em Física.

Orientador: Daniel Cunha Elias

Coorientador: Leandro Malard Moreira

Belo Horizonte

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Lemos, Jéssica Santos.

L556e Estudos de heteroestruturas de grafeno sobre nitreto de boro hexagonal utilizando espectroscopia raman: grafeno, nitreto de boro hexagonal, heteroestrutura, raman, clonagem de cone Dirac, dopantes, dispositivos eletrônicos/ Jéssica Santos Lemos. – 2018. 90f.

Orientador: Daniel Cunha Elias.

Coorientador: Leandro Malard Moreira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Física.

Bibliografia: f. 77 - 85.

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Grafeno.  
3. Nitreto de boro. I.Título. II. Elias, Daniel Cunha. III. Moreira, Lenadro Malard.

CDU – 543.424 (043)

Elaborada pela Biblioteca Professor Manoel Lopes de Siqueira da UFMG.



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

Telefone (xx) (31) 3499 5637  
(xx) (31) 3499 5633  
Fax (xx) (31) 3499 5688  
(xx) (31) 3499 5600  
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 612ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR JÉSSICA SANTOS LEMOS**, orientada pelo professor Daniel Cunha Elias e coorientada pelo professor Leandro Malard Moreira para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 09:00 horas de dezesseis de agosto de 2018, na sala 4123A do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Daniel Cunha Elias** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Elmo Salomão Alves** (Departamento de Física/UFMG) e **Cristiano Fantini Leite** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo a bacharel **JÉSSICA SANTOS LEMOS** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de "**Estudo de dispositivo de grafeno sobre nitreto de boro hexagonal utilizando espectroscopia Raman**". 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, 16 de agosto de 2018.

Prof. Daniel Cunha Elias  
Orientador da estudante  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Elmo Salomão Alves  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Cristiano Fantini Leite  
Departamento de Física/UFMG

Candidata

Jéssica Santos Lemos.

*Dedico esse trabalho, com muito carinho,  
aos meus pais e ao Geovani que sempre me apoiaram.*

# Agradecimentos

Primeiro, à Deus por todas as oportunidades de aprendizado que me concedeu durante a minha trajetória.

Aos meus pais por todos os ensinamentos e bons exemplos que sempre foram para mim.

Ao Geovani, meu amorzinho, pela paciência infinita comigo que eu mesma tive, por todos os momentos de carinho, compreensão, companheirismo, filosofias e por todas as discussões de física nos momentos de lazer, sem você a trajetória poderia ter sido bem mais complicada.

Aos meus irmãos, esses vacilões, em especial, a Tefinha Biteluda, e meus familiares pelos momentos de risadas no mato e compreensão com meu estresse diário. Ao meu cunhado Caio Boninho, pelas zueiras e maluquices (sério vei, você não é normal!)....

Ao meu tio Ruimar por ter me dado meus livros com a maior boa vontade! Obrigada tio!

À minha querida sogra, Cida, pelo carinho, pela receptividade, comida boa e principalmente pela compreensão das diversas vezes que fui lá e fiquei boa parte do tempo estudando e também às vezes que não pude ir porque também estava estudando!

Aos velhos amigos e aos novos amigos que fiz durante o mestrado, que me aguentaram com meu nível de estresse ultra hard. Em especial a pessoas como, Geovani, Saulão, Clarita, Nay, Wenderson, Alinita e a "bixa" recalcaaaaaa do João, Marimá, Maaaaaaaaaaaa-aaaarrriiiiiiaa, rJoão Qrrido, Vicente, Charles, Letição, Eloy maloy, Eucássido, Dohass, Ana Bárbara, Tiago cansativo, Cróvis, Tamiures, que marcaram os meus dias aqui nesse departamento! Sem vocês, certamente eu não teria dado tantas risadas...

Ao Daniel Elias, orientador massa! Muito obrigada pelas suas orientações sobre o trabalho e também sobre o curso (você tem uma bola de cristal?)!!! Pelo mundo da ciência que me apresentou e, principalmente, me ensinou "o que é fazer ciência", pela infinidade de oportunidades de trabalho com grafeno e a possibilidade de crescer! Muito obrigada mesmo, por acreditar no meu potencial e em mim! Sou muito grata a você, principalmente, por aguentar meu chororô de desespero com a maior paciência e calma e por todas as dicas nas correções da dissertação!

Ao Leandro, por ter aceitado a coorientação com grande apoio, interesse e pelas várias (algumas repetidas...hehehehehe) discussões. Aprendi muiiiito com você! Obrigada pela calma que você teve o tempo todo durante meus momentos de desespero! E pelos comentários nas correções da dissertação!

Ao Renanzin e ao Lafetá pelo apoio em todas as medidas que fiz, vocês foram massa demais!

Ao Pádua, técnico da sala limpa, por deixar aquele lugar funcionando e por todas as zilhões de vezes que me atendeu! E também pela zueira!

Ao pessoal do lab, frequentadores da sala limpa pelas conversas e risadas! Em especial, ao Campô e a Jú que sem dúvida alguma foram as pessoas que tiveram uma enooooooooooooo contribuição para meu crescimento técnico e científico! Muito obrigada mesmo!

A Amanda, ao Diego e ao Rodolfo, membros do projeto MG Grafeno, sempre muito educados e atenciosos me ensinaram a manusear o WiTec (Amanda e Rodolfo) e o Zygo (Rodolfo) com toda a paciência e eficiência! Adorei conhecer vocês!

Ao pessoal do laboratório de Nanomateriais que me ajudaram bastante em todas às vezes que precisei, em especial, o Edrian e o Andreij pela força!

Muito obrigada às bibliotecárias por deixar o nosso acervo sempre organizado e atualizado!

Ao portal Periódicos da Capes!

Às meninas da secretaria da pós que sempre estão a disposição para sanar as dúvidas e deixar tudo tão mais fácil!

À todos os professores do departamento que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento!

À todos os funcionários do iCEX que deixam esse lugar super agradável, limpo e organizado para que possamos ter um bom dia de trabalho e produtivo!

Às agencias de fomentos, CNPq, CAPES, FAPEMIG pelo financiamento da pesquisa científica e de qualidade que estamos desenvolvendo no Brasil.

Por fim, ao mestrado pelo avanço intelectual, pessoal e científico!

**Muito obrigada à todos.**

# Resumo

Grafeno é uma estrutura cristalina bidimensional (2D) constituída por átomos de carbono fortemente ligados numa rede hexagonal, sendo a base para todos os outros materiais grafíticos de outras dimensões, como os fulerenos (0D), nanotubos (1D) e quando empilhados pode-se formar o grafite (3D). O nitreto de boro hexagonal (hBN) é um material laminado que apresenta forma semelhante ao grafeno, porém é composto por átomos de nitrogênio e boro, atómicamente plano e com um *gap* de aproximadamente 5.8 eV. Sabe-se que o hBN é um excelente substrato para os materiais bidimensionais, melhorando a mobilidade eletrônica do grafeno e do dissulfeto de molibdênio em uma ordem de grandeza, por exemplo. Neste trabalho, heteroestruturas de grafeno e hBN foram construídas pelo método *pick-up* e transferidas a seco para um substrato isolante (vidro). Em seguida, foram feitos contatos elétricos a fim de controlar a concentração de portadores de carga aplicando uma tensão entre o grafeno e o contato de ouro depositado sobre o hBN. Dessa forma foi possível acessar concentrações de carga superiores a  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Procurou-se construir a amostra alinhada a fim de se obter um padrão de Moiré tal que a clonagem dos cones de Dirac ocorresse para um valor energeticamente menor, sendo acessível através da aplicação de tensão. Para verificar a formação da clonagem dos cones de Dirac devido ao padrão de Moiré, utilizou-se a espectroscopia Raman. Observou-se a diminuição da frequência e o aumento da largura da banda G para três valores distintos de tensão aplicada na amostra. Investiga-se o efeito do acoplamento elétron-fônon para explicar tais observações experimentais entre os diferentes pontos de Dirac e os fônons da banda G.

**Palavras-chave:** Grafeno, Nitreto de Boro Hexagonal, Heteroestrutura, Raman, Clonagem do Cone de Dirac, Dopantes, Dispositivos Eletrônicos

# Abstract

Graphene is a bidimensional (2D) crystal structure made of carbon atoms strongly bounded in a honeycomb lattice, being the base for other materials originated from graphite of other dimensions, like fullerenes (0D), nanotubes (1D) and when stacking they can form the graphite (3D). Hexagonal boron nitride (hBN) is also a layered material which has a similar shape to the graphene, however it is compound to boron and nitrogen atoms, atomically flat and have a gap of approximately 5.8 eV. It is known that hBN is an excellent substrate for two-dimensional materials, improving the electronic mobility of graphene and molybdenum disulphide by an order of magnitude, for example. In this work, heterostructures of graphene and hBN were built by the pick-up method and dry-transferred to an insulator substrate (glass). Then, electric contacts were made in order to control the charge carrier concentration applying a voltage between graphene and the golden contact deposited on hBN. In this way, it was possible to access charge concentrations higher than  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Aligned sample was desired in order to obtain a Moiré patterning such that the cloning of the Dirac cones would occur for small energy values, being accessible by voltage application. In order to check the formation of the cloning of the Dirac cones due to the Moiré patterning, Raman spectroscopy was used. It was observed a frequency reduction and width increase in the G band for three distinct values of the voltage applied in the sample. The electron-phonon coupling effect was investigated to explain such experimental observations between the different Dirac points and the G band phonons.

**Keywords:** Graphene, Hexagonal Boron Nitride, Heterostructure, Raman, Cloning of the Dirac Cone, Dopants, Electronic Devices.



# Lista de ilustrações

Figura 1 – <b>Esquema da construção de van der Waals:</b> A montagem de heteroestruturas é associada aos blocos de LEGO <sup>®</sup> , pois é possível o controle de cada camada da estrutura. . . . .	18
Figura 2 – <b>Clonagem do cone de Dirac:</b> Está mostrado a clonagem do cone de Dirac. . . . .	19
Figura 3 – <b>Banda G do grafeno:</b> Comportamento da banda G do grafeno em função da aplicação de tensão de <i>gate</i> . . . . .	20
Figura 4 – <b>Raman da banda G e 2D do grafeno:</b> Análise da banda G e 2D do grafeno com aplicação de tensão de <i>back gate</i> . . . . .	21
Figura 5 – <b>Espectros Raman medidos para a super-rede de grafeno/hBN:</b> Está mostrado o comportamento observado pelas bandas G e 2D realizados nesse trabalho. . . . .	22
Figura 6 – <b>Ilustração da rede do grafeno e do empilhamento das camadas de grafeno:</b> Ilustração de como os átomos de carbono estão rearranjados em uma rede hexagonal e de como formam o grafite. . . . .	24
Figura 7 – <b>Estrutura Cristalina do Nitreto de Boro hexagonal (hBN):</b> Ilustração de uma camada de hBN e de como é o empilhamento para formar o <i>bulk</i> . . . . .	25
Figura 8 – <b>Esquema da rede no espaço direto do grafeno:</b> é apresentado o modelo esquemático da rede do grafeno. . . . .	27
Figura 9 – <b>Rede direta e rede recíproca:</b> É representada a rede direta do grafeno através da posição dos sítios e a rede recíproca. . . . .	28
Figura 10 – <b>Relação de dispersão de energia do grafeno:</b> Está representado a relação de dispersão dos elétrons $\pi$ do grafeno em toda a região da primeira zona de Brillouin. . . . .	29
Figura 11 – <b>Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal:</b> Representação da estrutura cristalina e da primeira zona de Brillouin. . . . .	31
Figura 12 – <b>Esquema de representação do padrão de Moiré do grafeno sobre o hBN:</b> Mostra-se duas representações distintas do padrão de Moiré. . . . .	32
Figura 13 – <b>Imagem de STM do padrão de Moiré:</b> Imagem da topografia feita por STM do padrão produzido por três super-redes de grafeno sobre hBN com alinhamento diferente. . . . .	33
Figura 14 – <b>Densidade de estados do grafeno sobre hBN:</b> É mostrado a medida experimental da curva $dI/dV$ para dois padrões de Moiré distintos. . . . .	34

Figura 15 – <b>Representação da clonagem dos cones de Dirac para o grafeno:</b> Está mostrado a dispersão de energia da banda de valência para o grafeno sujeito a um potencial periódico e fraco. . . . .	35
Figura 16 – <b>Relação de dispersão de fônons e espectro Raman do grafeno:</b> Está mostrado a relação de dispersão dos fônons e um espectro Raman da monocamada de grafeno. . . . .	36
Figura 17 – <b>Processo de espalhamento Raman das bandas no grafeno:</b> Es- quema de formação das bandas no espectro Raman de primeira e segunda ordem para o grafeno. . . . .	37
Figura 18 – <b>Excitação eletrônica devido ao acoplamento elétron-fônon:</b> Re- normalização da energia do fônon associado a mudança do nível de Fermi. . . . .	38
Figura 19 – <b>Esquema da vibração para os modos ativo no Raman:</b> Está representado a vibração dos átomos em cada frequência ativa no Raman.	39
Figura 20 – <b>Pico de alto número de onda do espectro Raman para o hBN:</b> É apresentado um espectro Raman na região do modo correspondente a banda G do hBN de monocamada a <i>bulk</i> . . . . .	40
Figura 21 – <b>FWHM(2D) em função do ângulo de alinhamento:</b> Está mos- trado a FWHM da banda 2D do grafeno em função do alinhamento. . .	41
Figura 22 – <b>Processo da esfoliação micromecânica:</b> É mostrada uma sequência resumida do processo de esfoliação micromecânica. . . . .	44
Figura 23 – <b>Cristal de grafeno com mono- bi- e tri- camada de grafeno.:</b> É mostrado um cristal de grafeno com até mono- bi- e tri- camada de grafeno produzidos através da clivagem micromecânica. . . . .	45
Figura 24 – <b>Amostra de grafeno composto por mono-, bi- e tri- camada:</b> É mostrado uma amostra de grafeno composta por diferentes camadas. .	46
Figura 25 – <b>Perfil de contraste e espectro Raman do cristal de grafeno mono-, bi- e tri- camada:</b> É mostrado o perfil de contraste e a confirmação por espectroscopia Raman. . . . .	46
Figura 26 – <b>Flocos de hBN:</b> É mostrado uma região com flocos de hBN de dife- rentes espessuras. . . . .	47
Figura 27 – <b>Montagem do filme de PC utilizado no método <i>pick-up</i>:</b> Repre- sentação da montagem do filme de PC. . . . .	48
Figura 28 – <b>Esquema do procedimento para a construção das heteroestruturas de vdW:</b> É esquematizado o procedimento realizado para a montagem da heteroestrutura. . . . .	49
Figura 29 – <b>Exemplo de heteroestrutura montada sob a lâmina de vidro:</b> É mostrada a imagem de microscopia óptica dos flocos utilizados para a montagem da heteroestrutura. . . . .	50

Figura 30 – <b>Imagem de TEM e análise da bolha de hidrocarboneto:</b> Imagem de uma bolha aprisionada. . . . .	51
Figura 31 – <b>Exemplo de esquema de alinhamento entre grafeno e hBN:</b> É mostrado um esquema de alinhamento entre a borda desejada do grafeno com o hBN. . . . .	52
Figura 32 – <b>Exemplo do design de um dispositivo:</b> É mostrada a imagem de um esquema para litografia. . . . .	53
Figura 33 – <b>Falha na litografia devido ao carregamento da amostra:</b> É mostrado a litografia distorcida que foi realizada em uma amostra devido ao efeito de aberração eletrostática. . . . .	54
Figura 34 – <b>Esquema da medida:</b> É mostrada a figura do caminho percorrido pelo <i>laser</i> e a geometria de medida. . . . .	55
Figura 35 – <b>Esquema da amostra a ser medida:</b> Uma representação da amostra.	55
Figura 36 – <b>Amostra medida:</b> É mostrada a imagem dos cristais de grafeno e hBN que foram utilizados para montar a heteroestrutura. . . . .	56
Figura 37 – <b>Espectro Raman típico da amostra:</b> É mostrado um espectro Raman medido em um grafeno encapsulado. . . . .	57
Figura 38 – <b>Conjunto de espectros Raman medidos com aplicação de tensão elétrica:</b> É mostrado todas os espectros medidos sem tratamento dos dados. . . . .	58
Figura 39 – <b>Medidas Raman com ajuste dos dados.:</b> É mostrado os dados obtidos no experimento após o tratamento dos dados. . . . .	59
Figura 40 – <b>Largura do pico Raman de segunda ordem:</b> É mostrado a FWHM do pico Raman de segunda ordem. . . . .	60
Figura 41 – <b>Alinhamento entre a estrutura cristalina do grafeno e do hBN:</b> É mostrado o alinhamento entre a borda do grafeno e do hBN. . . . .	61
Figura 42 – <b>Frequência e FWHM da banda G em função da tensão de gate.:</b> É mostrado a posição e a largura da banda G em função da tensão de <i>gate</i> aplicada. . . . .	62
Figura 43 – <b>Posição da banda G e FWHM(G) em função da variação de tensão elétrica aplicada:</b> Através de um gráfico é mostrado o comportamento da banda G em função da tensão elétrica aplicada. . . . .	65
Figura 44 – <b>Posição da banda 2D e FWHM(2D) em função da variação de tensão elétrica aplicada:</b> Através de um gráfico é mostrado o comportamento da banda 2D em função da tensão <i>top gate</i> aplicada. . . . .	66
Figura 45 – <b>Imagem da amostra com cola:</b> É mostrado a presença de cola sobre a amostra e no substrato. . . . .	80

Figura 46 – <b>Espectros Raman medidos em diferentes regiões para identificação da cola:</b> Comparação dos espectro Raman medidos em diferentes regiões. . . . .	81
Figura 47 – <b>Espectro Raman pico de alta frequência:</b> Mapa Raman de posição e FWHM do pico de alta frequência. . . . .	82

# Lista de abreviaturas e siglas

Si	Silício
$\sigma$	Condutividade
$R_H$	Coefficiente Hall
$V_g$	Tensão de gate
$n$	Densidade de portadores
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
$V_{NP}$	Tensão elétrica no ponto de neutralidade
hBN	Nitreto de boro hexagonal
TMDs	Dicalcogenetos de metais de transição
MoS <sub>2</sub>	Dissulfeto de molibdênio
WSe <sub>2</sub>	Disseleneto de tungstênio
(SiO <sub>2</sub> )	Dióxido de silício
SDP	Cones de Dirac secundário
LabNS	Laboratório de Nano-espectroscopia
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
vdW	van der Waals
N	Nitrogênio
B	Boro
Si/SiO <sub>2</sub>	Silício com dióxido de silício
$\mu_H$	Mobilidade Hall
TB	<i>Tight-Binding</i>
$\nu_F$	Velocidade de Fermi

$E_B$	Energia do boro
$E_N$	Energia do nitrogênio
STM	Microscopia e espectroscopia de tunelamento
$E_{SDP}$	Energia dos pontos secundários de Dirac
$\lambda_M$	Comprimento de onda do padrão de Moiré
LDOS	Densidade de estados local
dI/dV	Taxa de tunelamento
oTA	Transversal acústico perpendicular ao plano
iTA	Transversal acústico no plano
iLa	Longitudinal acústico no plano
oTO	Transversal óptico perpendicular ao plano
iTO	Transversal óptico no plano
iLO	Longitudinal óptico no plano
C-C	Carbono-carbono
FWHM	Largura a meia altura
$E_F$	Energia de Fermi
AFM	Microscopia de força atômica
PC	Policarbonato
PDMS	Polidimetilsiloxano
TEM	Microscopia eletrônica de Transmissão
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X
EEL	Espectroscopia de perda de energia por elétrons
HC	Hidrocarboneto contaminante
Au	Ouro
DI	Deionizada
PMMA	Metacrilato de polimetilo

Cr	Cromo
DC	Tensão direta
FWHM(2D)	Largura a meia altura da banda 2D
$\theta$	Ângulo de alinhamento entre as redes cristalinas
$\omega_G$	Frequência da banda G
FWHM(G)	Largura da banda G
I(2D)	Intensidade da banda 2D
I(G)	Intensidade da banda G

# Sumário

	Lista de ilustrações . . . . .	9
1	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>17</b>
1.1	Heteroestruturas de van der Waals . . . . .	17
1.2	Espectroscopia Raman no grafeno com dependência de tensão de <i>gate</i> . . . . .	20
1.3	O Grafeno . . . . .	24
1.4	Nitreto de Boro hexagonal . . . . .	25
2	<b>ESTUDO TEÓRICO . . . . .</b>	<b>27</b>
2.1	Estrutura de banda para o grafeno . . . . .	27
2.2	Estrutura de banda o nitreto de boro hexagonal . . . . .	30
2.3	Padrão de Moiré na super-rede grafeno sobre hBN . . . . .	31
2.4	Espectroscopia Raman em grafeno e hBN . . . . .	35
2.5	Dispositivos de grafeno . . . . .	41
3	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL . . . . .</b>	<b>44</b>
3.1	Fabricação das Amostras . . . . .	44
3.2	Construção das heteroestruturas de vdW e dos dispositivos . . . . .	47
3.3	Medidas Raman com aplicação de tensão elétrica . . . . .	54
4	<b>DISCUSSÃO E RESULTADOS . . . . .</b>	<b>56</b>
5	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS . . . . .</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>70</b>
	<b>APÊNDICE A – OUTROS TRABALHOS . . . . .</b>	<b>79</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Heteroestruturas de van der Waals

Com o avanço da tecnologia e a miniaturização da eletrônica, busca-se por novos materiais que possam ser utilizados para a construção de novos dispositivos eletrônicos e até mesmo como opções para substituir o silício (Si) [1]. Após isolado poucas camadas de grafeno pela primeira vez, em 2004 [2], verificou-se que esse material apresentava uma estrutura eletrônica incomum [3] e propriedades físicas de grande interesse científico e tecnológico, por exemplo, mecanicamente resistente, alta condutividade térmica e eletrônica, impermeabilidade a gases entre outras [4].

Os elétrons presentes no orbital  $p_z$  (elétrons  $\pi$ ) no grafeno promovem um sistema bidimensional ideal, não havendo interação entre os elétrons do estado  $\pi$  e do estado  $\pi^*$  [5], sendo o estado  $\pi$  responsável por formar a banda de valência (BV) e o  $\pi^*$  a banda de condução (BC) [5]. No limite de baixas energias, as bandas apresentam uma dispersão linear e a estrutura de bandas do grafeno pode ser vista como sobreposição pontual (do inglês *overlap*) de dois cones, chamado de ponto de neutralidade ou ponto de Dirac [2, 5], no capítulo 2 será abordado com maior detalhes a descrição da estrutura de bandas do grafeno. Levando o grafeno a ser chamado por alguns de semiconductor de *gap* nulo [6] ou semimetal [7].

No grafeno, os portadores de carga se comportam como partículas quase relativísticas sem massa, chamados de férmions de Dirac [3]. Através de medidas de transporte no dispositivo de grafeno observou-se que a condutividade ( $\sigma$ ) aumenta linearmente com a tensão de *gate* ( $V_g$ ) aplicada entre o grafeno e o substrato de silício, obtendo valores de mobilidade ( $\mu$ ) de até  $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , para ambas as polaridades. Verificou-se que o grafeno apresenta uma condução tanto por elétrons quanto por buracos [3].

Após apresentado o método que possibilitou isolar a monocamada de grafeno, em 2005, uma série de materiais bidimensionais oriundos de cristais laminares como, por exemplo, nitreto de boro hexagonal (hBN), vários dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), óxidos complexos entre outros também foram isolados através do mesmo método, a clivagem micromecânica [8], que será melhor apresentado no capítulo 3. Surgindo, assim, o interesse pelo estudo das heteroestruturas, em que, através da infinidade de combinações de empilhamento entre esses materiais pode-se criar materiais com propriedades eletrônicas sob medida [9]. Na figura 1, tem-se uma representação comparativa da montagem de heteroestruturas como se fossem peças de LEGO®, onde se tem a liberdade de empilhar diferentes camadas dos materiais bidimensionais como uma infinidade de maneiras distintas.

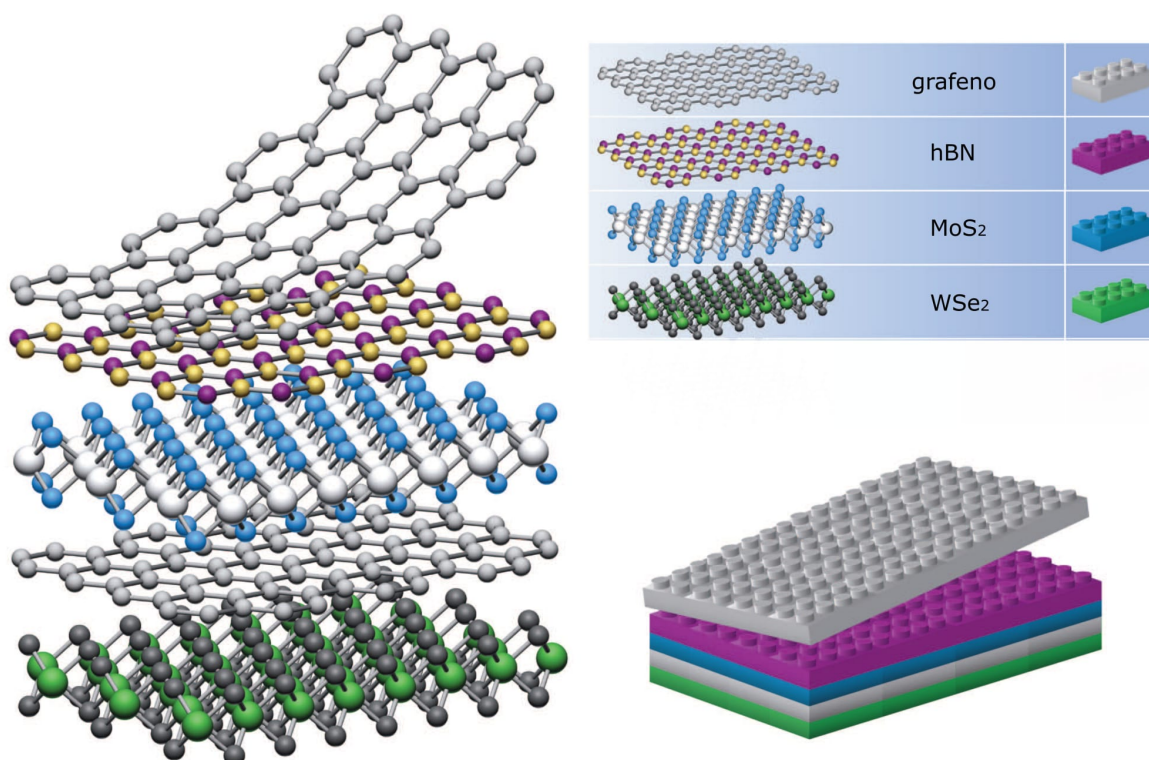


Figura 1 – **Esquema de construção das heteroestruturas de van der Waals:** É esquematizado um empilhamento de diferentes materiais em que cada camada é associada aos blocos de LEGO<sup>®</sup>. Uma vez que é possível o controle de quais materiais são desejados para o empilhamento, tendo a precisão de uma camada atômica. Esta imagem foi retirada e adaptada da referência [9].

Em o especial, o hBN é um material bidimensional que está despertando o interesse dos pesquisadores da área de física dos sólidos, pois ele, é um material isomórfico do grafeno [10, 11], com constante de rede superior a do grafeno em  $\approx 1,8\%$ , atômica e plano e razoavelmente livre de centros espalhadores de carga [12] além de ser um material isolante possuindo um *gap* maior que  $5\text{ eV}$  [13, 14]. Essas características o torna um excelente substrato para o grafeno, ao invés do dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), uma vez que sobre o hBN os dispositivos de grafeno apresentaram um aumento em uma ordem de grandeza na mobilidade e homogeneidade de portadores de carga se comparados ao substrato de  $\text{SiO}_2$  [12].

Há outro fenômeno que pode ocorrer em heteroestruturas de grafeno sobre hBN, que são as clonagens dos cones de Dirac [15]. Devido a diferença entre as constantes de rede do grafeno e do hBN, quando sobrepostos e até mesmo girados um em relação ao outro, há a formação de um padrão hexagonal conhecido como padrão de Moiré. Uma perturbação periódica é resultante da formação desse padrão de Moiré é sentida pelos portadores de carga presentes no grafeno modificando a estrutura de bandas do mesmo com a formação de minibandas e conseqüentemente a clonagem dos cones secundários de Dirac (SDP) [15, 16]. Na figura 2 é mostrado uma medida da resistividade longitudinal

( $\rho_{xx}$ ) em função da densidade de portadores ( $n$ ) realizada em baixa temperatura, as curvas em vermelho e azul são 50 e 10 Kelvin (K) e sem aplicação de campo magnético, afim de se verificar a formação dos SDP que podem ser observados através dos picos satélites presentes em  $\pm 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  [15]. No interior da figura tem-se uma sugestão de como seria a clonagem dos SDP na estrutura eletrônica do grafeno.

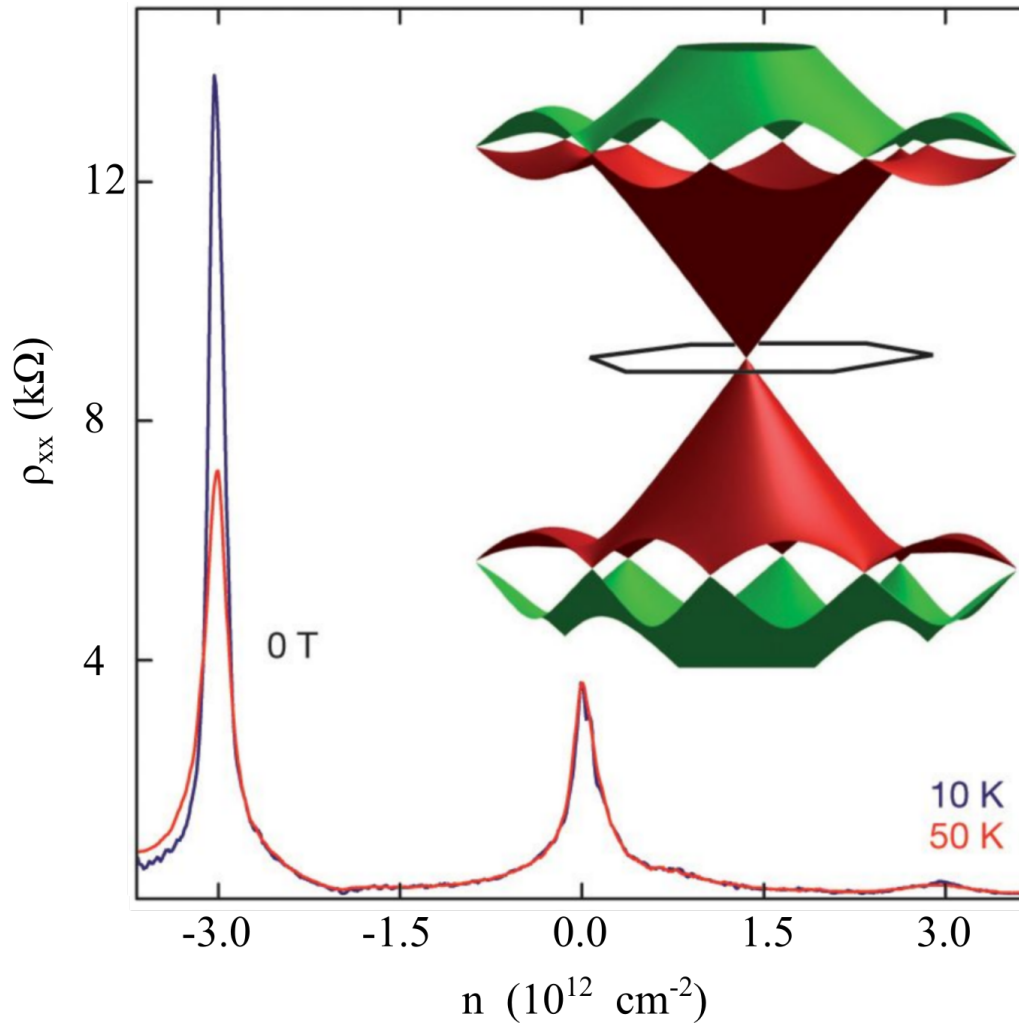


Figura 2 – **Medida de transporte elétrico em uma super-rede de grafeno e hBN:** É mostrado a resistividade longitudinal,  $\rho_{xx}$ , em função da concentração de portadores,  $n$ . Em que, para os valores positivo e negativos tem-se a condução feita por elétrons e buracos, respectivamente. Nota-se uma forte dependência com a temperatura na condução por buracos. No interior da figura, tem-se um possível cenário para a reconstrução do espectro do grafeno [16]. A figura retirada da referência [15].

## 1.2 Espectroscopia Raman no grafeno com dependência de tensão de *gate*

Há na literatura diversos trabalhos onde utilizou-se a técnica Raman para estudo dos efeitos da dopagem no grafeno, através dos parâmetros das bandas G e 2D [17–22]. Pisana *et al.* em 2007, estudou o efeito da dopagem eletrônica através da aplicação de tensão elétrica analisando os parâmetros da banda G do grafeno sobre o SiO<sub>2</sub> com 300 nm de espessura que foi utilizado como isolante, obtendo uma densidade de portadores de  $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à temperatura ambiente. Na figura 3, é mostrada a evolução da banda G do grafeno em função da tensão de *gate* aplicada. Pode-se observar na figura 3 que o número de onda mínima da banda G ocorre para a tensão aplicada de 20 V, que devido a polarização aplicada no dispositivo indicando que o grafeno se encontrava dopada por buracos.

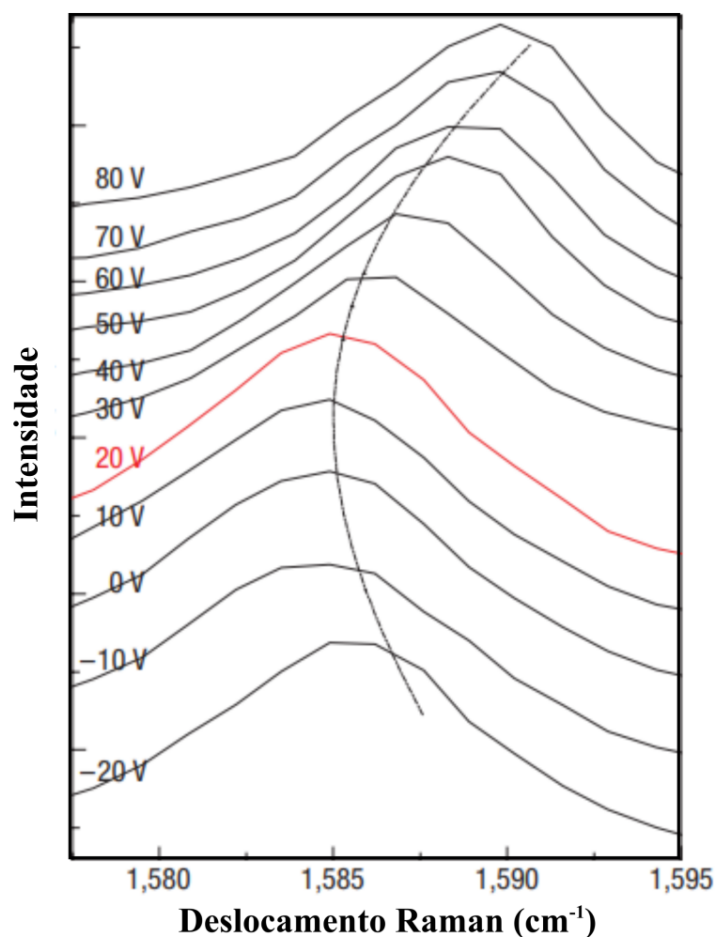


Figura 3 – **Banda G do grafeno dopado.**: Está mostrado os dados obtidos por de Pisana *et al.*, em 2007, as medidas foram feitas na temperatura ambiente (295 K). Tem-se a medida dos espectros Raman em função da tensão de *gate* aplicada. A linha em vermelho seria o espectro Raman correspondente ao grafeno não dopado. Figura retirada e adaptada da referência [19].

O comportamento observado por Pisana *et al.* foi semelhante ao observado por Yan *et al.*, porém as medidas feitas nesse último trabalho foram realizadas à baixa temperatura, obtendo uma densidade de portadores de carga de  $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  e na figura 4(a) mostra-se o comportamento observado da banda G e 2D.

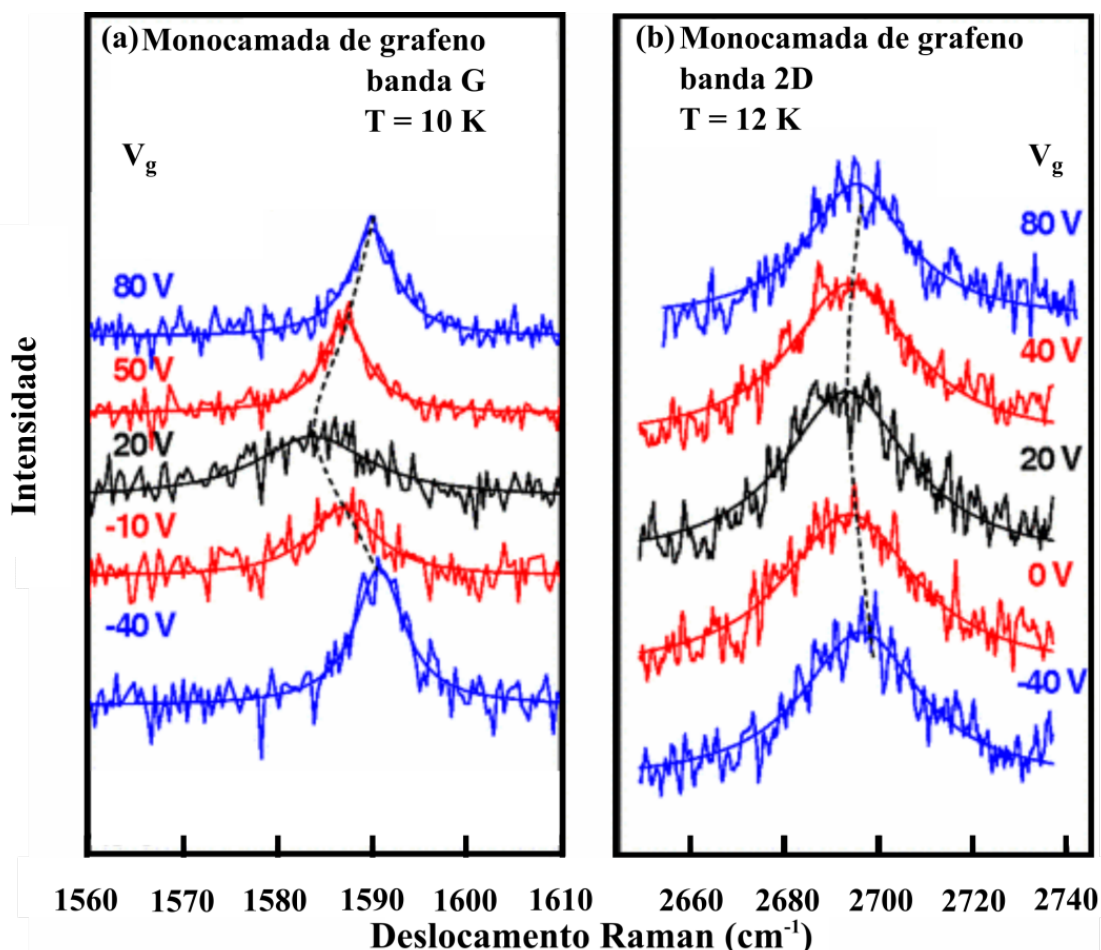


Figura 4 – Raman da banda G e 2D do grafeno em função da aplicação de tensão de *back gate*.: Espectro retirado a baixa temperatura e as curvas suaves presente nos espectros são os ajustes utilizando funções lorentzianas. Em (a) e (b) tem-se a evolução da banda G e 2D, respectivamente, para a monocamada de grafeno em função da aplicação de tensão de *gate*. A figura foi retirada e adaptada da referência [17].

Portanto, a motivação do trabalho que será apresentado insere-se em um contexto de estudar super-redes formadas por grafeno sobre hBN, onde, através da aplicação de tensão elétrica e mediante a técnica de espectroscopia Raman pode-se monitorar o efeito da dopagem eletrônica devido a indução de portadores de carga no grafeno, através das modificações na posição e largura da banda G. Tem-se como objetivo verificar a presença da clonagem do cone de Dirac que surge na estrutura eletrônica do grafeno devido ao potencial periódico gerado pelo padrão de Moiré que surge na super-rede composta por grafeno e hBN. Propõem-se o acoplamento elétron-fônon para explicar tal ocorrência

experimental.

As medidas que foram realizadas para o nosso trabalho foram feitas à temperatura ambiente, e além disso, algumas mudanças foram tomadas. Como a substituição do isolante, que anteriormente era utilizado o  $\text{SiO}_2$  com  $300 \text{ nm}$  de espessura sendo substituído pelo hBN com espessura de  $3 \text{ nm}$  presente na heteroestrutura que foi montada de modo que houvesse um alinhamento entre a rede do grafeno e do hBN em trono de  $\sim 1^\circ$ . A variação na densidade de portadores para esse sistema foi maior que  $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . O comportamento apresentado pelo espectro Raman medido com dependência de tensão elétrica foi diferente do esperado para as bandas G e 2D, na figura 5 mostra-se o espectro Raman obtido em função da tensão elétrica aplicada na super-rede produzida para esse trabalho.

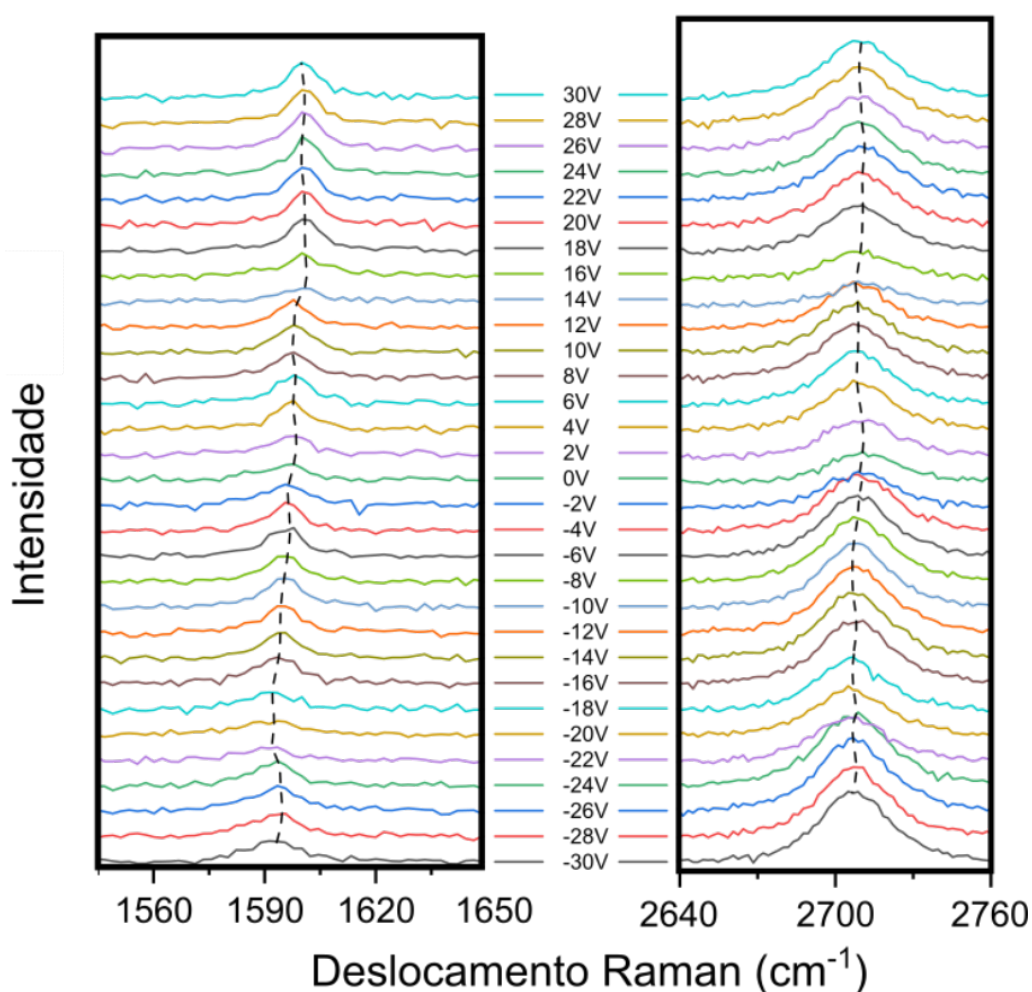


Figura 5 – **Espectros Raman medidos para a super-rede de grafeno/hBN com aplicação de tensão elétrica:** Mostra-se o conjunto de medidas Raman realizadas para esse trabalho. A linha pontilhada serve como um guia para os olhos para acompanhar o máximo dos picos G e 2D, à esquerda e direita, respectivamente. Essas medidas foram realizadas na linha de laser  $488 \text{ nm}$  com a objetiva de longa distância com aumento de  $50\times$  e a potência menor do que  $2 \text{ mW}$ . As medidas foram realizadas no laboratório de Nano-Espectroscopia (LabNS) no departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Esse texto será composto por mais 4 capítulos, onde, em cada um deles será apresentado discussões necessárias para compreender e investigar esse resultado. No capítulo 2 será feita uma revisão bibliográfica necessária para compreender as propriedades eletrônicas e também as propriedades vibracionais do grafeno, do hBN e da heteroestrutura (super-rede). No capítulo 3, será apresentado todo o procedimento experimental para a fabricação das amostras e do dispositivo, e a metodologia experimental adotado. No capítulo 4, será discutido o resultado e apresentada as conclusões e, por fim, no capítulo 5 será traçada as perspectivas futuras do trabalho.

No apêndice A, será apresentado rapidamente outros trabalhos que foram realizados durante o mestrado.

## 1.3 O Grafeno

Inicialmente, a ideia de se obter cristais bidimensionais isolados era uma ideia bastante questionável, pois não era esperado que os cristais bidimensionais obtidos fossem estáveis sem os cristais precedente [8]. Em 2004, o grupo dos professores Konstantin Novoselov e Andre Geim, na universidade de Manchester, conseguiram isolar os primeiros cristais com poucas camadas de grafeno [2]. Posteriormente, em 2005, os mesmos apresentaram o método que possibilitou não somente a obtenção da monocamadas de grafeno, mas também de diversos outros materiais laminares [8]. Este método foi nomeado de esfoliação micromecânica [8], mas é conhecido por método da fita adesiva.

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono que teve suas propriedades físicas estudadas desde 1947 por Wallace, em um trabalho teórico, como parte inicial do entendimento das propriedades eletrônicas do grafite [23], visto que o grafite é formado por camadas de grafeno sobrepostas e estáveis devido à interação de van der Waals (vdW) como mostrado na figura 6(b). Cada camada de grafeno é composta por átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal, como favos de mel [7], figura 6(a). Por fim, em uma única camada de grafeno as bandas de valência e de condução se tocam em um único ponto, também chamado de ponto de Dirac, apresentando uma relação de dispersão linear de energia em torno desse ponto [23].

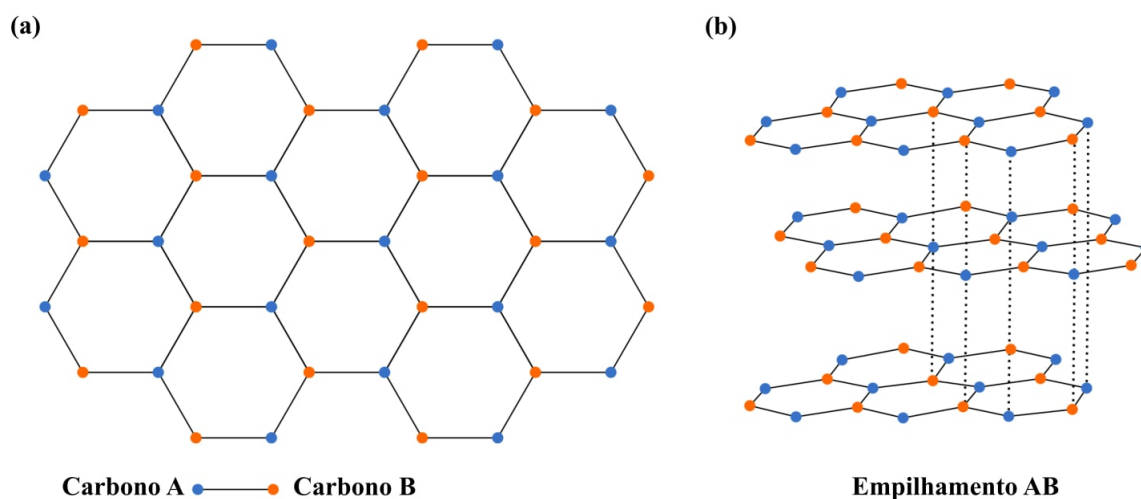


Figura 6 – **Ilustração da rede do grafeno e do empilhamento das camadas de grafeno formando o grafite:** Na figura (a) temos uma ilustração de como os átomos de carbono estão rearranjados em uma rede hexagonal, também conhecida como favos de mel e na ilustração (b) temos a estrutura mais comum do empilhamento das camadas de grafeno, formando o grafite.

Como consequência do comportamento incomum presente na estrutura de banda desse material, o mesmo apresenta propriedades físicas de interesse científico e tecnológico,



como rigidez mecânica, elasticidade, alta condutividade elétrica e térmica e muitas outras que são superiores [4] a de outros materiais, levando as atenções para ele nos últimos anos.

## 1.4 Nitreto de Boro hexagonal

O *bulk* do hBN também é um material em camadas assim como o grafite, em que a interação entre as camadas também são forças de vdW. A estrutura cristalina desses dois materiais são bem semelhantes, sendo o hBN chamado algumas vezes de “grafite branco” [24]. Diferentemente do grafeno, o hBN é um material artificial, isolante, de *gap* maior que 5 eV [10, 14, 25]. A monocamada deste material é composta por átomos de nitrogênio (N) e boro (B) organizados alternadamente em uma rede hexagonal [24] conforme representado na figura 7(a) e o empilhamento das camadas que formam o *bulk* está representado na figura 7(b).

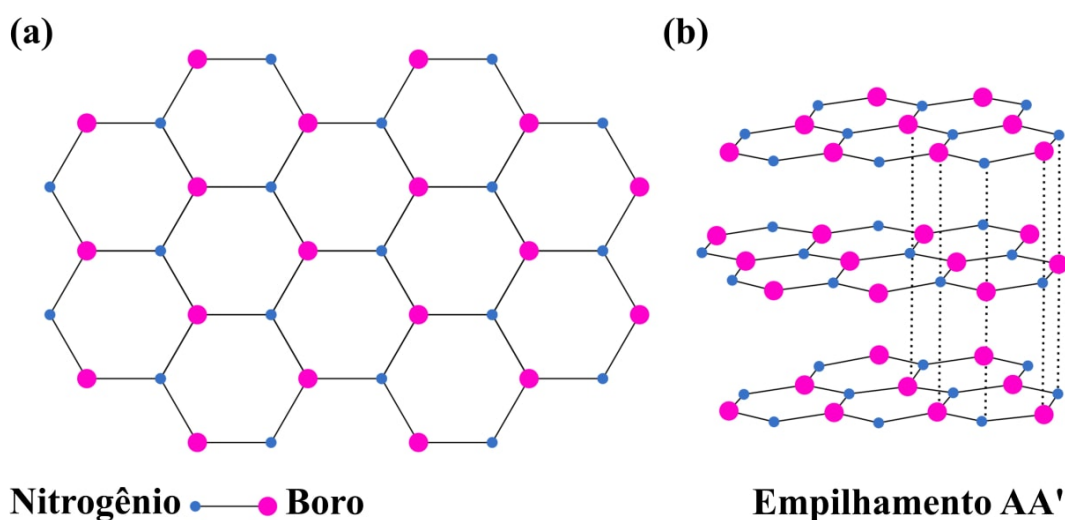


Figura 7 – **Estrutura Cristalina do Nitreto de Boro hexagonal (hBN)**: Na figura (a) temos a ilustração de como os átomos de boro (B) e nitrogênio (N) estão organizados formando uma rede hexagonal, assim como o grafeno. E na ilustração (b), a maneira como as camadas são empilhadas.

Na literatura, encontra-se ampla variedade de trabalhos que utilizam o hBN como substrato para outros materiais bidimensionais e também como forma de encapsular dispositivos eletrônicos [12, 26]. Como dito na seção 1.1, o hBN como substrato para o grafeno chega a produzir um aumento em uma ordem de grandeza no valor da mobilidade dos portadores de carga se comparado ao Si/SiO<sub>2</sub> como substrato, isso ocorre porque o hBN é atômica e plano e apresenta baixa quantidade de centros espalhadores e acumuladores de cargas [12]. Os dispositivos que foram encapsulados com hBN apresentaram alterações, como no trabalho de Cui *et al.*, onde observou-se que a mobilidade Hall ( $\mu_H$ ) para seis

---

camadas do MoS<sub>2</sub> chegou ao valor recorde, para baixas temperaturas confirmando que o desempenho de baixa temperatura em estudos anteriores foi limitado por impurezas interfaciais extrínsecas, ao invés de defeitos no *bulk* do dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) [26].

## 2 ESTUDO TEÓRICO

### 2.1 Estrutura de banda para o grafeno

No grafeno os átomos de carbono estão organizados em uma estrutura hexagonal. Essa geometria faz com que os átomos de carbono estejam hibridizados na forma  $sp^2$ , em que cada carbono está ligado covalentemente a outros três átomos de carbono formando ligações com ângulo de  $120^\circ$ , sendo essas ligações planares as responsáveis pela resistência mecânica do material. Como o átomo de carbono é tetravalente, o último elétron ocupa o orbital  $p_z$  que é perpendicular ao plano das ligações planares entre os carbonos [27], esses elétrons os responsáveis pelas ligações  $\pi$  entre as camadas do grafeno quando empilhadas. No caso da monocamada de grafeno, eles podem se locomover por toda a rede cristalina ou ser excitado para níveis eletrônicos mais energéticos, sendo indispensáveis para as propriedades eletrônicas e ópticas do grafeno [27, 28].

A rede hexagonal não é uma rede de Bravais, porém pode ser construída através duas redes de Bravais triangulares bidimensionais sobrepostas, sendo uma composta pelo átomo A, em vermelho e a outro pelo átomo B, em azul [29]. A célula unitária da monocamada de grafeno é formada por dois átomos, um de cada rede triangular e distanciados de  $a_0 = 1,42 \text{ nm}$  [27, 28], como pode ser visto na figura 8.

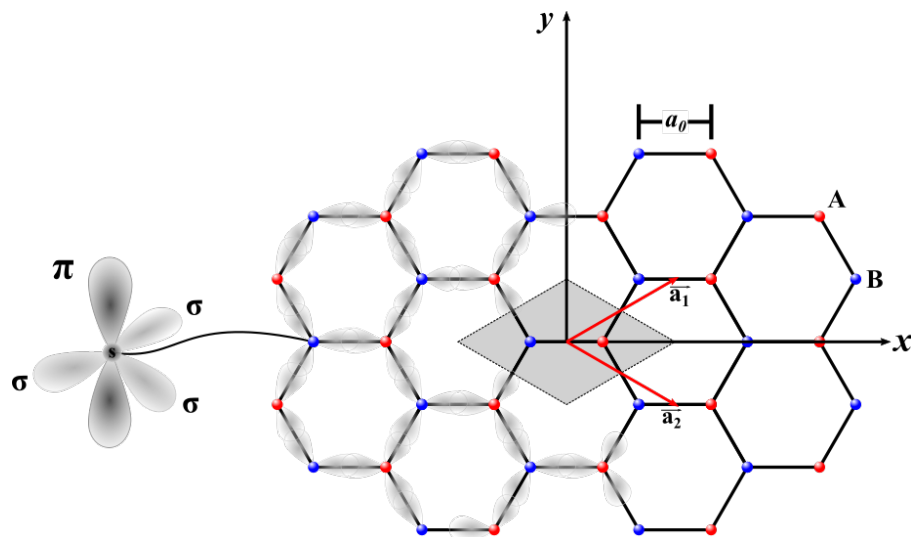


Figura 8 – **Representação da rede do grafeno:** É representado o modelo da rede do grafeno através da vista superior. Os átomos de cada sub-rede, A e B, estão indicados na figura e separados por uma distância  $a_0$ . A célula unitária está tracejada, sendo composta por duas bases, átomos A e B, e os vetores base da rede são  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , ambos em vermelho. Pode-se observar o modelo esquemático do orbital  $sp^2$  no grafeno e as ligações no plano.

A construção da estrutura cristalina é feita pela repetição da célula unitária por translações,  $\vec{\mathbf{R}} = n_1\vec{\mathbf{a}}_1 + n_2\vec{\mathbf{a}}_2$ , em que,  $n_1$  e  $n_2$  são números inteiros e  $\vec{\mathbf{a}}_1$  e  $\vec{\mathbf{a}}_2$  são os vetores primitivos da rede. Na figura 9(a), pode-se visualizar a posição dos sítios na rede direta e a formação da estrutura cristalina a partir da célula unitária. Os vetores primitivos da rede podem ser escritos em coordenadas cartesianas como,

$$\vec{\mathbf{a}}_1 = \frac{3}{2}a_0\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{\mathbf{y}} \quad \text{e} \quad \vec{\mathbf{a}}_2 = \frac{3}{2}a_0\hat{\mathbf{x}} - \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{\mathbf{y}}. \quad (2.1)$$

No espaço recíproco, os vetores recíprocos podem ser obtidos através dos vetores primitivos da rede direta a partir da relação de ortogonalidade  $\vec{\mathbf{a}}_i \cdot \vec{\mathbf{b}}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , com  $i, j = 1, 2$ . Chegando aos seguintes vetores,

$$\vec{\mathbf{b}}_1 = \frac{2\pi}{3a_0}\hat{\mathbf{x}} + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}\hat{\mathbf{y}} \quad \text{e} \quad \vec{\mathbf{b}}_2 = \frac{2\pi}{3a_0}\hat{\mathbf{x}} - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}\hat{\mathbf{y}}. \quad (2.2)$$

Na figura 9(b), tem-se a rede recíproca do grafeno pode-se observar que também é uma rede cristalina assim como a rede real. De modo similar, pode-se definir uma célula unitária assim como na rede de Bravais na rede real. A construção desta célula é obtida traçando uma reta bissetora e perpendicular as retas imaginárias que ligam o sítio central aos seus vizinhos. Esta célula é chamada de primeira zona de Brillouin, que está destacada em cinza na figura 9(b) [30].

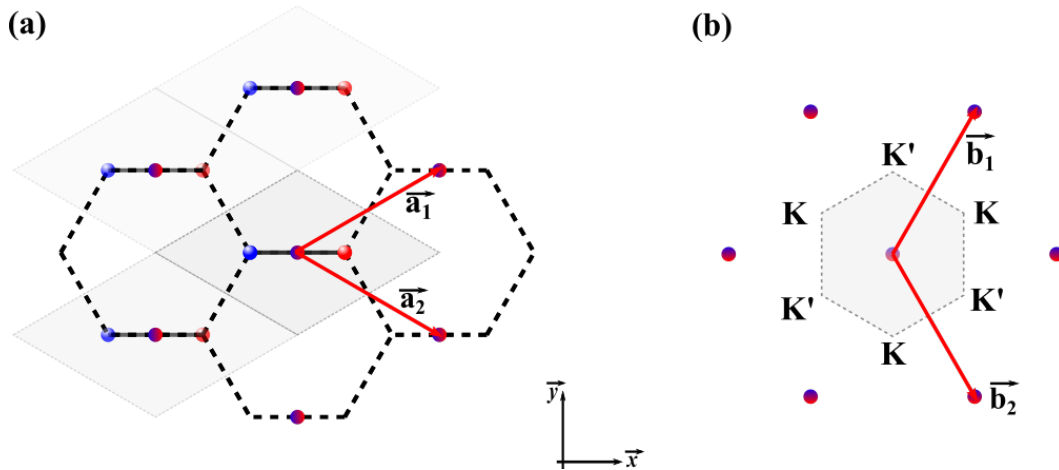


Figura 9 – **Redes do grafeno:** Em (a) está representado a rede direta do grafeno através da posição dos sítios, que são os círculos. Os favos de mel estão tracejados. Os vetores base da rede são  $\vec{\mathbf{a}}_1$  e  $\vec{\mathbf{a}}_2$ . Nessa figura, pode-se observar a construção da rede direta através da célula unitário e dos dois vetores. Na figura (b) é representada a rede recíproca do grafeno e dos vetores base  $\vec{\mathbf{b}}_1$  e  $\vec{\mathbf{b}}_2$ . A primeira zona de Brillouin está representada na figura, sendo ela a região cinza no limite da linha tracejada em seus vértices temos os pontos K e K' que são os pontos de alta simetria do grafeno.

Nos vértices da primeira zona de Brillouin tem-se os pontos de alta simetria K e K'. Nesses pontos, a banda de valência (BV) toca a banda de condução (BC) na estrutura eletrônica do grafeno [27, 28]. Essa sobreposição ocorre em um único ponto que é chamado de ponto de Dirac.

Na literatura pode-se encontrar a descrição satisfatória da estrutura de bandas do grafeno através do formalismo de *tight-binding* (TB) com a interação entre os primeiros vizinhos [23, 27, 31]. Usam-se como base as funções de Bloch construídas a partir dos orbitais atômicos  $p_z$ , resultando na seguinte expressão para a relação de dispersão das bandas de energia [32],

$$E = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{k_x a_0}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_y a_0}{2} + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3} k_y a_0}{2}} \quad (2.3)$$

onde,  $t$  é o elemento de matriz transferência, *hopping*. Na relação de dispersão, equação 2.3, tem-se duas soluções. Com o sinal positivo refere-se a BC ( $\pi^*$ ) e o sinal negativo refere-se a BV ( $\pi$ ). Na figura 10, tem-se uma representação da estrutura de banda bidimensional para o grafeno, dada pela equação 2.3. Pode-se verificar à direita da figura 10 o comportamento linear para baixas energias, onde é mostrado o ponto de Dirac, ponto no qual a BV toca a BC, quando o grafeno não se encontra dopado o nível de Fermi corta exatamente neste ponto.

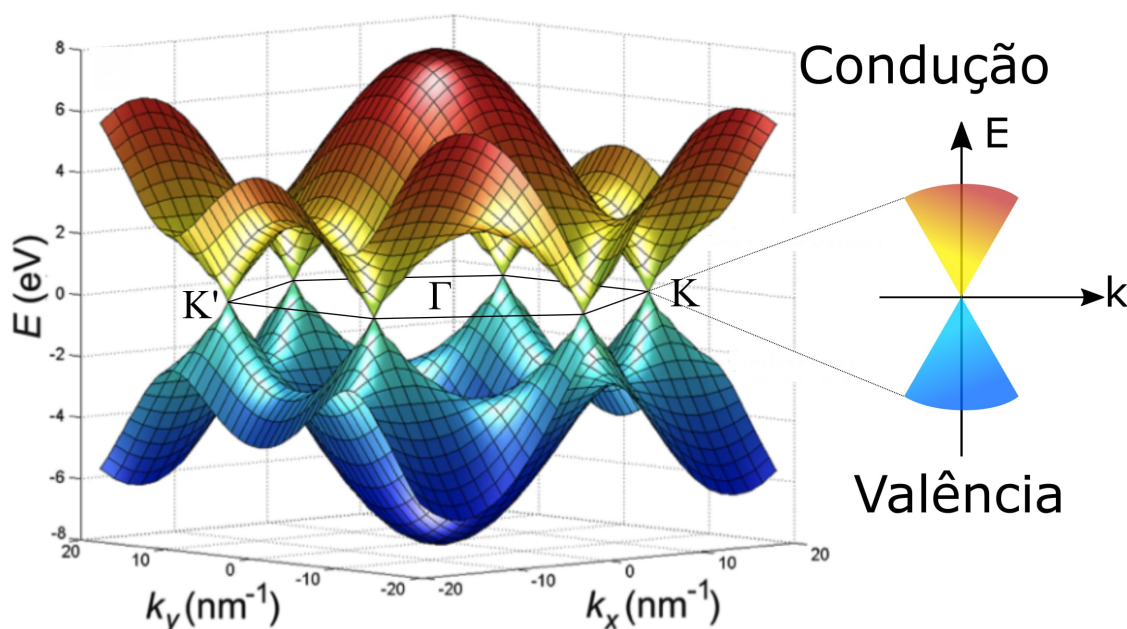


Figura 10 – **Relação de dispersão de energia do grafeno:** Superfície descrita pela equação 2.3. Ampliação da dispersão de energia em um dos pontos K o mesmo ocorre para o ponto K'. Os pontos K e K' são conhecidos como pontos de Dirac. Figura retirada e adaptada da referência [33].

Para vetores em torno dos pontos K e K' na primeira zona de Brillouin apresentam a dispersão da energia de forma linear. Logo, expandindo a equação 2.3 em torno do ponto

K obtém-se numa primeira aproximação a expressão 2.4 para a dispersão de energia do grafeno em torno dos pontos de Dirac [27], chegando à seguinte forma para a dispersão de energia,

$$E \approx \pm \hbar k \nu_F \quad (2.4)$$

onde,  $\nu_F = 3a_0 t / 2\hbar$ , cujo valor é da ordem de  $10^6 m/s$  [3] e  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  e  $k$  é o módulo do vetor de onda em torno dos pontos K e K'.

Essa dispersão linear no grafeno é semelhante à dispersão de energia das partículas relativísticas com massa de repouso nula, por isso os portadores de carga presente no grafeno podem ser vistos como partículas relativísticas, sem massa. As propriedades eletrônicas do grafeno, que despertam tanto interesse científico e tecnológico, são causados devido à dispersão linear próxima ao ponto K e K' [34].

## 2.2 Estrutura de banda o nitreto de boro hexagonal

O nitreto de boro hexagonal, hBN, possui uma estrutura cristalina semelhante à do grafeno, tal como dito na seção 1.4, em que os átomos de B e N estão dispostos em uma rede hexagonal sendo vista como duas redes triangulares superpostas conforme na figura 11. A rede hexagonal é definida pelos vetores primitivos unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , em coordenadas cartesianas,

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{x} + \frac{1}{2} a \hat{y} \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = a \hat{y} \quad (2.5)$$

onde,  $a = 2,5 \text{ \AA}$  é o parâmetro de rede, que difere-se em 1,8% em relação ao parâmetro de rede do grafeno, que é de  $2,46 \text{ \AA}$  [35]. Assim como feito para o grafeno, na seção 2.1, pode-se construir o espaço recíproco pela relação de ortogonalidade obtendo os seguintes vetores em coordenadas cartesianas,

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \hat{x} \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{x} + \frac{2\pi}{a} \hat{y}. \quad (2.6)$$

Na figura 11, tem-se uma representação da rede direta e do espaço recíproco do hBN, a célula unitária da monocamada do nitreto de boro hexagonal está destaca em amarelo e com os vetores do espaço direto,  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Pode-se observar que a célula unitária é composta, assim como o grafeno por dois átomos, sendo um de boro e outro de nitrogênio. A primeira zona de Brillouin é obtida da mesma forma que foi construída a do grafeno, ela está mostrada na figura 11(b). Os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin do hBN são os pontos M e K, que corresponde ao centro da aresta e o vértice do hexágono, respectivamente [34].

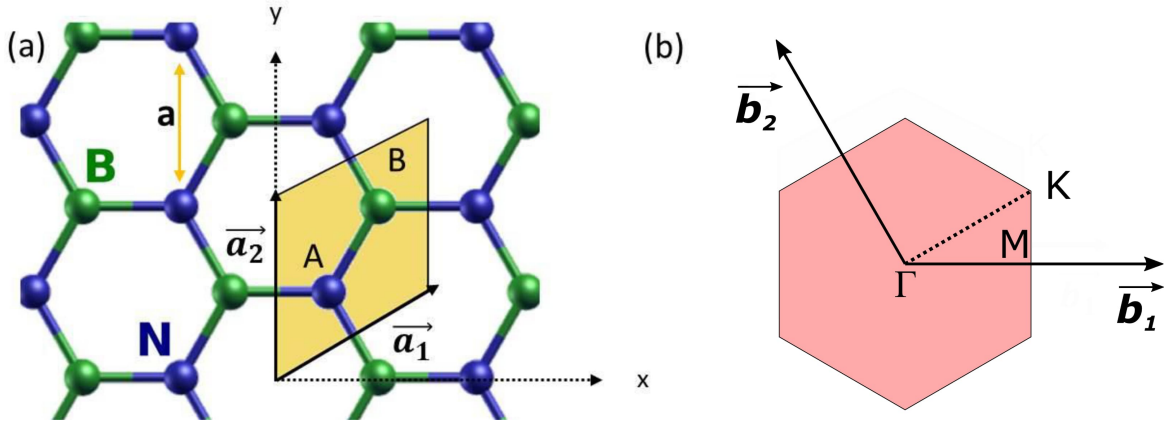


Figura 11 – **Representação da estrutura do nitrato de boro hexagonal**: Na figura (a), tem-se uma representação da estrutura cristalina do hBN, onde os átomos N estão representados em azul e os de B em verde. Tem-se a célula unitária que é composta por dois átomos, está delimitada pelos vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Na figura (b) está representado o espaço recíproco, a região em destaque está representando a primeira zona de Brillouin. Esta figura foi retirada e adaptada da referência [34].

Apesar do hBN ser isoeletrônico e apresentar estrutura cristalina semelhante a do grafeno, o comportamento eletrônico de um em relação ao outro é distinto. Essa diferença do hBN para o grafeno é devido à célula unitária do hBN apresentar dois átomos distintos. No modelo TB para a monocamada de hBN são considerados o *hopping*,  $t$ , entre os vizinhos e as energias no sítio dos átomos de boro ( $E_B$ ) e nitrogênio ( $E_N$ ) são considerados [34]. Obtendo a seguinte dispersão de energia para a monocamada de hBN [36],

$$E(\vec{k}) = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4|f|^2} \quad (2.7)$$

onde os parâmetros,  $E_0 = \frac{E_B + E_N}{2}$ ,  $f = e^{\frac{-iak_x}{\sqrt{3}}} + 2e^{\frac{iak_x}{2\sqrt{3}}} \cos \frac{ak_y}{2}$  e  $E_g = E_B - E_N$  podem ser calculados por primeiros princípios. O termo de energia  $E_g$  indica a presença do *gap* entre a BC e a BV, diversos trabalhos apresentam o *gap* entre  $\sim 5$  eV a  $\sim 8$  eV [10, 36], o que caracteriza o comportamento isolante desse material. Essa distinção no comportamento do grafeno e do hBN são complementares para a construção de dispositivos onde é necessário a interface metal/isolante, como capacitores [37], transistores [38] entre outros.

Mesmo havendo na literatura uma discordância quanto ao tipo de *gap* e ao valor exato da energia do *gap*, diversos trabalhos concordam que o *bulk* do hBN apresenta uma energia de *gap* acima de 5 eV, ou seja, um comportamento isolante [13, 14, 39].

### 2.3 Padrão de Moiré na super-rede grafeno sobre hBN

O padrão de Moiré, na heteroestrutura de grafeno sobre hBN, ocorre quando os átomos presentes na camada de grafeno formam uma super-rede com os átomos presentes

na camada de hBN [40]. Na figura 12 (a) e (b), pode-se verificar uma representação do padrão de Moiré formado por duas redes hexagonais sobrepostas e rotacionadas de  $\theta = 0^\circ$  e  $\theta = 3^\circ$ , respectivamente.

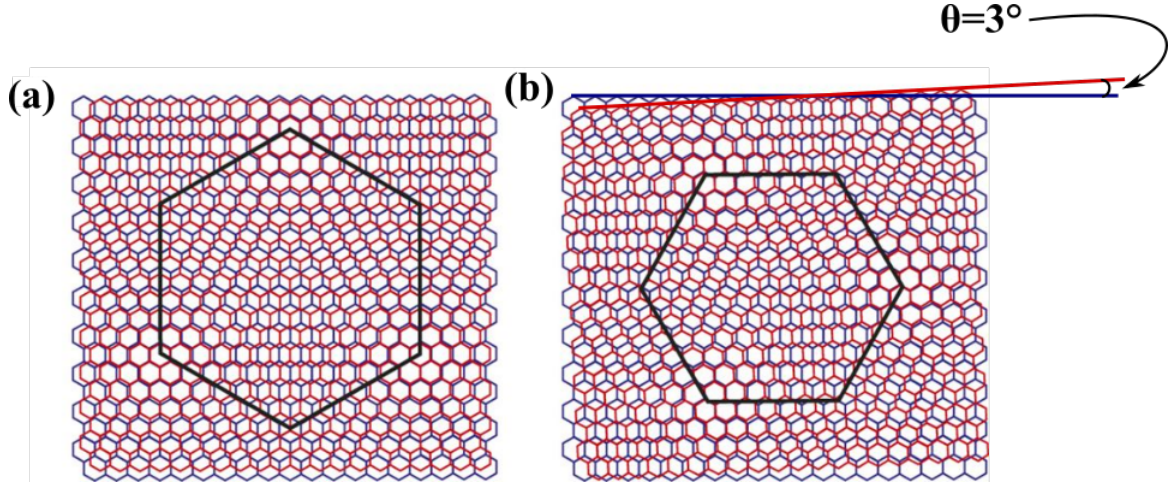


Figura 12 – **Esquema de representação do padrão de Moiré do grafeno sobre o hBN:** Mostra-se duas representações distintas do padrão de Moiré. Em (a) tem-se o ângulo de rotação entre a rede cristalina do grafeno em vermelho e do hBN em azul com  $\theta = 0^\circ$  e em (b) o ângulo entre as redes são de  $\theta = 3^\circ$ . A figura foi retirada e adaptada da referência [41].

No trabalho realizado por Xue *et al.*, em 2011, observaram através da técnica de microscopia de tunelamento (STM) a conformidade do grafeno sobre o hBN, e também, mostraram a presença do padrão de Moiré nessa super-rede. Em oposição ao que foi calculado por Giovannetti *et al.*, de que haveria um *gap* de 50 *meV* na heteroestrutura em que um átomo de carbono estaria exatamente sobre um átomo de nitrogênio ou boro [42], a presença desse *gap* não foi identificada. Esse desacordo, segundo Xue *et al.*, pode ser explicado pela diferença entre as constantes de rede do grafeno e do hBN e também pelas diferentes orientações entre as duas redes a uma distância muito curta de onde há esse empilhamento por ele considerado, conforme pode ser visto na figura 12, ambos efeitos que foram ignorados por Giovannetti *et al.* [40].

No trabalho realizado por Yankowitz *et al.*, em 2012, mostrou-se que padrão de Moiré, gerado pela sobreposição do grafeno sobre o hBN, atua como um potencial periódico fraco levando ao surgimento de um novo conjunto de pontos de Dirac com energia ( $E_{SDP}$ ) determinada pelo tamanho do padrão de Moiré ( $\lambda_M$ ), conforme as equações abaixo,

$$E_{SDP} = \frac{2\pi\hbar\nu_F}{\sqrt{3}\lambda_M} \quad \text{onde} \quad \lambda_M = \frac{1.018a_{CC}}{\sqrt{2.036[1 - \cos\theta] + 0.018^2}} \quad (2.8)$$

em que,  $a_{CC}$  é o parâmetro de rede do grafeno,  $\nu_F$  sendo a velocidade de Fermi e  $\theta$  sendo ângulo de rotação entre as redes. Devido à diferença entre os parâmetros de rede do grafeno e do hBN, o padrão de Moiré pode ser observado para todas as orientações entre as redes



com o  $\lambda_M$  máximo possível em torno de  $14 \text{ nm}$ . Na figura 13, são mostrados três padrões de Moiré distintos, com  $\lambda_M$  valendo em (a), (b) e (c), respectivamente,  $2,4 \text{ nm}$ ,  $6,0 \text{ nm}$  e  $11,5 \text{ nm}$ .

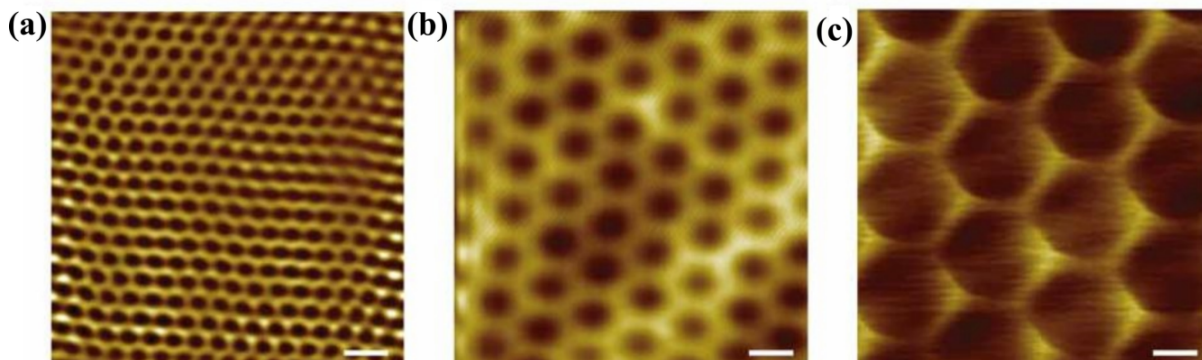


Figura 13 – **Imagem de STM do padrão de Moiré:** Imagem da topografia feita por STM do padrão produzido por três super-redes de grafeno sobre hBN com ângulo de alinhamento diferente, conseqüentemente, cada uma das imagens possuem  $\lambda_M$  diferentes, onde tem-se, em (a) o padrão com  $2,4 \text{ nm}$  em (b) com  $6,0 \text{ nm}$  e em (c) o padrão com  $11,5 \text{ nm}$ . A barra de escala mostrada na figura representa  $5 \text{ nm}$ . Os parâmetros típicos para a produção dessas imagens são valores entre  $0,3 \text{ V}$  e  $0,5 \text{ V}$  e a corrente de tunelamento entre  $100 \text{ pA}$  e  $150 \text{ pA}$ . A figura foi retirada e adaptada da referência [43].

Verificou-se, também, como o padrão de Moiré pode influenciar na densidade de estados local (LDOS) do grafeno [43]. Considerando que a densidade de estados da ponta do STMS e a taxa de tunelamento entre a ponta e a amostra são constantes, ao aplicar uma tensão elétrica entre a ponta do STMS e a amostra, variando a corrente elétrica picos são observados na curva de  $dI/dV$ , que estão sendo mostrados pelas setas na figura 14, indicando que o potencial periódico induzido pelo hBN leva ao surgimento dos novos pontos de Dirac na super-rede [43]. Nesse trabalho, utilizou-se duas amostras distintas, uma amostra com um padrão com  $\lambda_M = 13,4 \text{ nm}$  e outra com um padrão de Moiré com  $\lambda_M = 9,0 \text{ nm}$ , onde a curva  $dI/dV$  de cada uma está mostrado na figura 14. A curva preta é referente a amostra com o comprimento de Moiré ( $\lambda_M$ ) menor e o pico indicado pela seta possui uma energia de  $0,28 \text{ eV}$  e na curva vermelha tem-se o padrão de Moiré maior e com a energia do pico decresce para  $0,22 \text{ eV}$ , conforme esperado pela equação 2.8 [43]. A presença desses picos indicam o surgimento dos clones do cone de Dirac na super-rede devido ao potencial periódico induzido pelo hBN, como mostrado na figura 13.

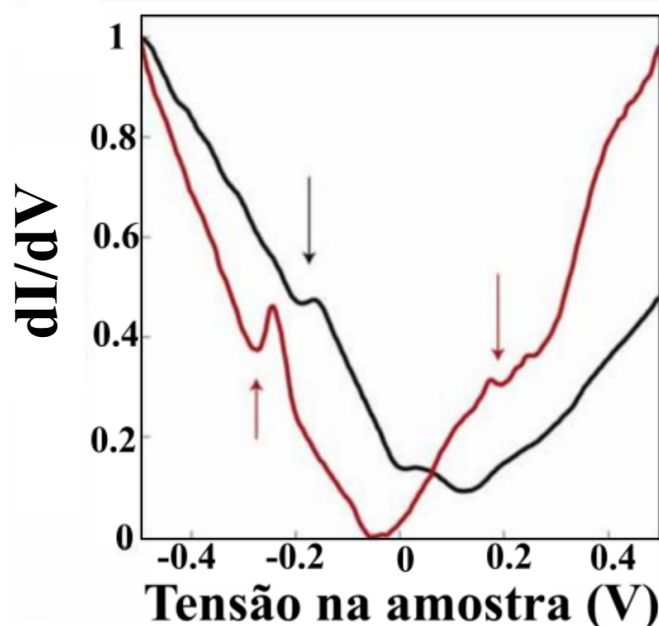


Figura 14 – **Densidade de estados do grafeno sobre hBN**: É mostrado uma medida experimental feita através da técnica de STMS. A curva preta é referente ao padrão com  $\lambda_M = 9,0 \text{ nm}$  e a vermelha ao padrão com  $\lambda_M = 13,4 \text{ nm}$ . Os picos que estão indicados pelas setas nas curvas acima, indicam a presença da clonagem dos cones de Dirac devido ao potencial periódico induzido através do hBN, uma vez que,  $dI/dV$  estão relacionadas com a densidade de estados local (LDOS) no grafeno. A figura foi retirada e adaptada da referência [43].

Portanto, as figura 13 e 14, estão de acordo com as relações apresentadas na equação 2.8, em que, quanto mais alinhado estiver a estrutura cristalina do grafeno com o hBN, maior será o comprimento de Moiré ( $\lambda_M$ ) e menor será a energia necessária para acessar os SDP.

Na figura 15(a-c), feita por Yankowitz *et al.*, em 2012, tem-se a forma da dispersão para banda de valência (BV), em (a), com energias próximas ao do cone principal ( $E = 0$ ) calculada para estruturas cristalinas de grafeno sobre hBN alinhadas com  $\theta = 0,285^\circ$ , que corresponde a uma padrão de Moiré  $\lambda_M = 13,4 \text{ nm}$ , com a finalidade de mostrar que não há abertura de *gap* no ponto de Dirac principal na estrutura do grafeno sobre o hBN, mas há a formação dos pontos de Dirac secundário [43]. Em (b), tem-se o corte em energia no topo da banda de valência, mostrando o ponto de Dirac principal no centro da imagem e os seis cones clonados ao lado, nota-se que nos cones clonados a dispersão é anisotrópica. Em (c), tem-se foi feito o corte em energia da banda de maior valência dos cones de Dirac clonados mostrando a sua localização [43].

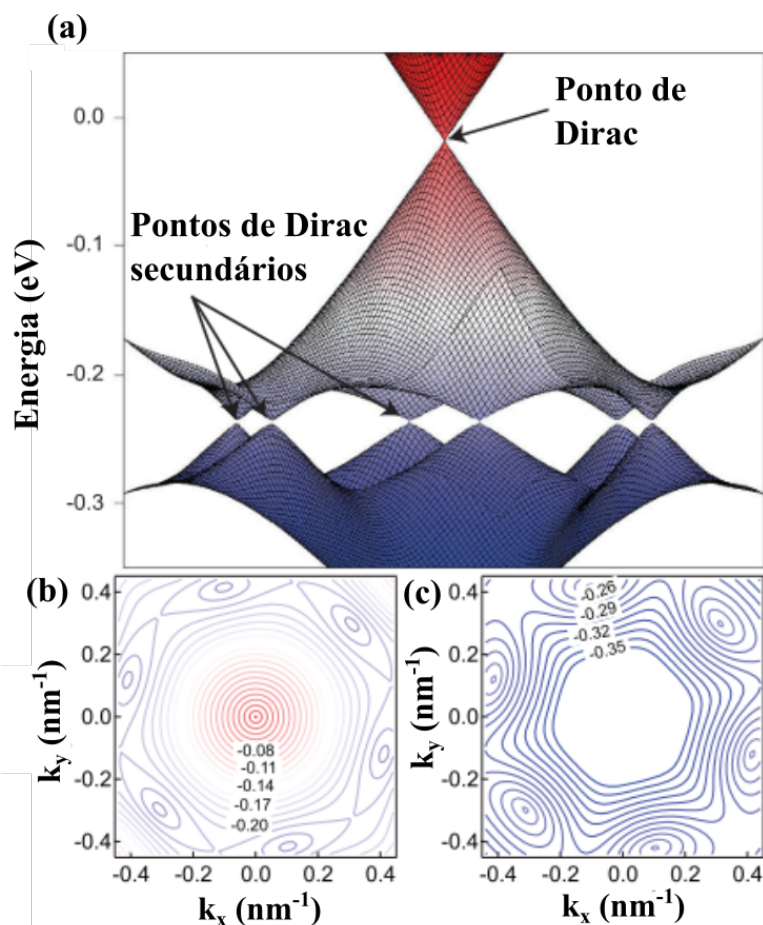


Figura 15 – Representação da clonagem dos cones de Dirac para o grafeno: É mostrado a energia da BV como função do vetor de onda do potencial periódico e fraco correspondente a  $\lambda_M = 13,4\text{nm}$ . Nessa figura tem-se o ponto de Dirac original em  $E = 0\text{ eV}$  e a presença dos novos cones (Pontos de Dirac secundários- SDP) em (a), em (b) tem-se o contorno da banda de mais alta valência mostrando o ponto de Dirac principal e os pontos de Dirac secundários. Em (c), tem-se o contorno de energia da banda de maior valência nos cones clonados. A figura foi retirada da informação suplementar da referência [43].

## 2.4 Espectroscopia Raman em grafeno e hBN

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva, rápida e capaz de fornecer informações estruturais eletrônicas e vibracionais sobre o material que está sendo analisado. No espectro Raman são apresentadas bandas cuja forma, intensidade, largura e posição fornecem informações únicas sobre o sistema em análise [44]. A partir do espectro Raman de um material, em especial o grafeno que será tratado no escopo deste trabalho, é possível identificar em uma amostra o número de camadas, o tipo de empilhamento, orientação das camadas, orientação das bordas, presença de desordem, *strain*, quantificar dopagens entre outras informações [6, 18–20, 45–49].

Conforme discutido na seção 2.1, o grafeno apresenta dois átomos por célula unitária, A e B, figura 8, onde cada átomo possui três graus de liberdade. Assim na dispersão de

fônons existem três ramos acústicos (A) com frequência nula no ponto  $\Gamma$ , sendo eles  $\circ$ TA,  $i$ TA e  $i$ LA, e três ramos ópticos (O) com frequências não nulas no ponto  $\Gamma$ ,  $\circ$ TO,  $i$ TO e  $i$ LO. Nesta nomenclatura T significa modo transversal e L modo longitudinal se na vibração estiver, respectivamente, perpendicular ou paralela à direção da ligação carbono-carbono (C-C),  $i$  e  $\circ$  representam se o modo está no plano ou fora do plano (e perpendicular) do grafeno, respectivamente.

Na figura 16(a) está mostrado a dispersão de fônons ao longo das direções de alta simetria  $\Gamma$ M e  $\Gamma$ K [6]. Na figura 16(b) tem-se um espectro Raman característico de uma amostra de monocamada de grafeno. Nele, há dois picos intensos, que são descritos por funções Lorentzianas centradas em, aproximadamente,  $1580 \text{ cm}^{-1}$  e  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , sendo nomeados na literatura como G e 2D (também chamado de  $G'$ ), respectivamente [6]. Há outros picos relativos a presença de defeitos na amostra, como os picos presentes em torno de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  e  $1620 \text{ cm}^{-1}$  sendo denominados, respectivamente, D e  $D'$  [50].

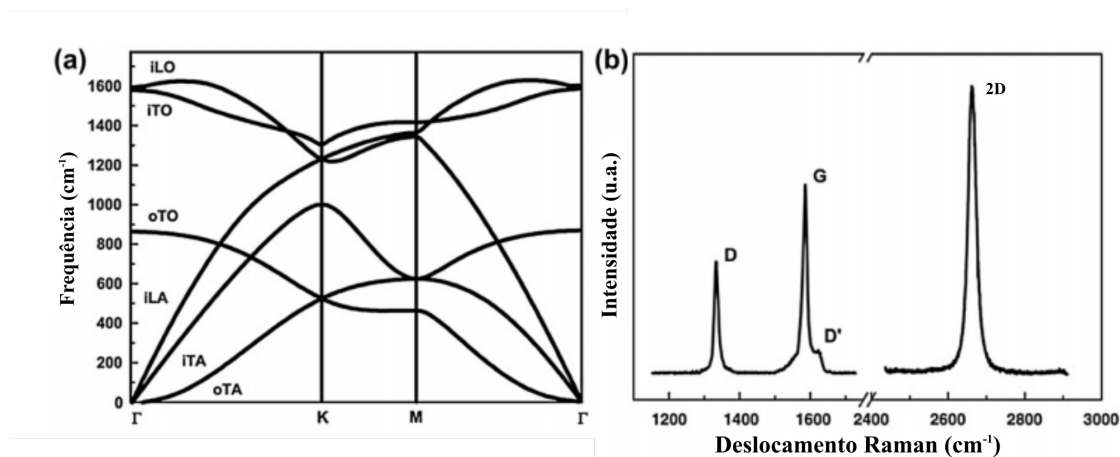


Figura 16 – **Relação de dispersão de fônons e espectro Raman de uma monocamada de grafeno:** Em (a) está representado a relação de dispersão de fônons calculada para a monocamada de grafeno, está mostrado os ramos acústicos e ópticos. Na figura (b) o espectro Raman da borda de um grafeno mostrando as bandas G, 2D, D e  $D'$ . medida foi obtida com o laser de energia de excitação de  $2,41 \text{ eV}$ . A figura (a) foi retirada e adaptada de [51] e (b) foi retirada e adaptada de [6].

A banda G está associada à vibração duplamente degenerada, correspondente ao encontro dos ramos  $i$ TO e  $i$ LO no centro da zona de Brillouin, ou seja, no ponto  $\Gamma$ . No espectro dos diferentes compostos de carbono a banda G está presente, com diferentes formas, posições e intensidades [52]. Sendo a única banda no espectro Raman da monocamada de grafeno que ocorre devido a um processo de espalhamento Raman de primeira ordem. A banda 2D é originada de um processo de ordem mais alta, denominado dupla ressonância. No processo de dupla ressonância o elétron é excitado por um fóton criando um par elétron-buraco, em seguida é espalhado inelasticamente por um fônon criando um par elétron-buraco, em seguida é espalhado inelasticamente por um fônon  $i$ TO da região do ponto K para o  $K'$ , retornando para a região de K através de outro

espalhamento inelástico por um fônon iTO com momento contrário ao fônon inicial. Por fim, o elétron recombina com o buraco emitindo um fóton. Trabalhos teóricos também propõem que banda 2D seja explicada por um processo de tripla ressonância, onde o buraco também é espalhado por um fônon [53]. Na figura 17, mostra-se uma representação de alguns dos processos de espalhamento Raman que podem ocorrer no grafeno.

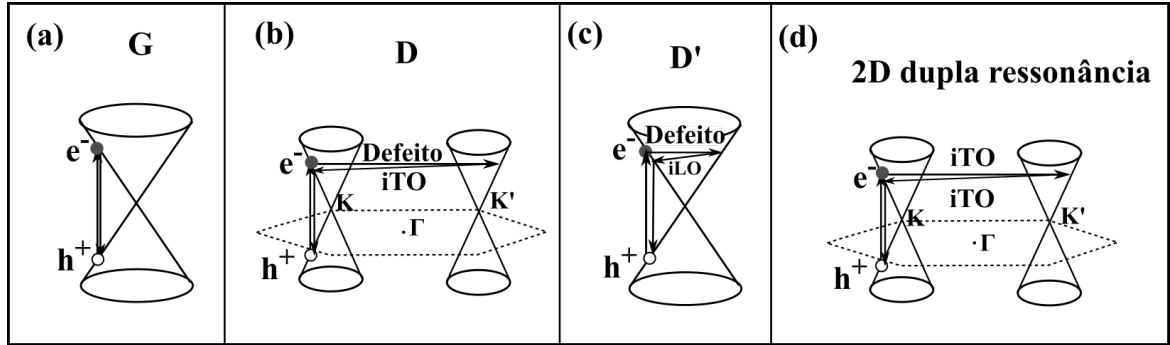


Figura 17 – **Esquema dos processos de espalhamento Raman**: Na figura (a) tem-se o processo de primeira ordem que origina a banda G. De (b) até (d) tem-se os processos Raman de segunda ordem, onde em (b) e (c) tem-se o espalhamento associado a presença de defeitos, originando as bandas D e D', respectivamente. Sendo em (b) o espalhamento inter-vale e em (c) o espalhamento intra-vale, tem-se a participação de um fônon e um defeito. Em (d) é ilustrado o processo de dupla ressonância para a formação da banda 2D. Esta figura foi retirada e adaptada de [6].

Através de dopagem pode-se modificar o número de onda da banda G [17–19], onde, para o grafeno não-dopado o número de onda típico para a banda G é em torno de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , podendo chegar a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  para amostras dopadas. Em primeira aproximação, as vibrações da rede podem ser determinadas pelas vibrações dos núcleos em torno de suas respectivas posições de equilíbrio. Porém, ao adicionar a nuvem eletrônica o movimento dos núcleos são modificados, esse efeito de interação mútua é conhecido como acoplamento elétron-fônon [54]. No acoplamento elétron-fônon, primeiramente, tem-se a criação de um par elétron-buraco por um fônon que promoveu um elétron da BV para a BC, em seguida, o elétron recombinará com o buraco emitindo, então, um fônon [52]. A frequência e o tempo de vida desse fônon são afetados por esse processo, onde o tempo de vida do fônon é inversamente proporcional a largura a meia altura (FWHM) da banda.

A consequência desse comportamento é refletido na dispersão de fônons e conhecido como anomalia de Kohn [55]. A anomalia de Kohn, que acontece geralmente em metais e no grafeno, ocorre quando dois estados eletrônicos,  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$ , que estão conectados por um fônon com vetor de onda  $\vec{q}$  na mesma superfície de Fermi [55], ou seja,  $\vec{k}_2 = \vec{k}_1 + \vec{q}$ . Sempre que,  $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ , onde  $\vec{k}_F$  é o raio da superfície de Fermi, essa divergência conhecida como anomalia de Kohn, ocorrerá na dispersão de fônon [52].

Através da mudança na energia de Fermi ( $E_F$ ) do sistema, ocorre a redução da

interação entre o fônon e o par elétron-buraco, modificando as vibrações da rede. No trabalho realizado em 2004 por Piscanec *et al.*, foi demonstrado que na dispersão de fônon do grafeno a anomalia de Kohn existe em dois pontos, em  $\Gamma$  e em  $K$ . Pois, no grafeno, a superfície de Fermi corresponde aos pontos  $K$  e  $K'$  e então os vetores de onda de Fermi que corresponde aos vértices da primeira zona de Brillouin, são os vetores  $\vec{K}$  e  $\vec{K}'$ . Como  $\vec{K}' = 2\vec{K}$ , pois, os dois pontos  $K$  são conectados por um vetor  $\vec{K}$ , logo, a anomalia de Kohn ocorrerá para  $\vec{q} = \Gamma$  e  $\vec{q} = \vec{K}$  [55]. O acoplamento elétron-fônon ocorre no regime que  $|E_F| < \hbar\omega_G/2$ , figura 18(a), deixando de existir quando a  $E_F$  é maior que metade da energia do fônon ( $\hbar\omega_G$ ), devido ao princípio de exclusão de Pauli, figura 18(b).

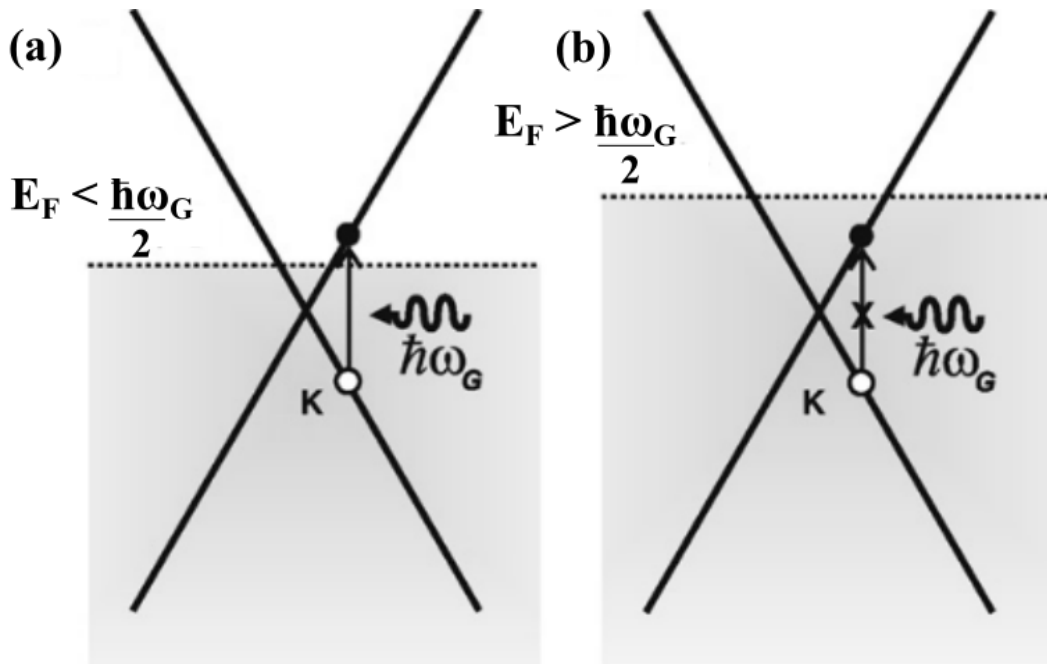


Figura 18 – **Excitação eletrônica devido ao acoplamento elétron-fônon:** A renormalização da energia do fônon associado com o mecanismo do acoplamento elétron-fônon é permitido quando a energia de Fermi é menor que metade da energia do fônon (a) sendo suprimido devido ao princípio de exclusão de Pauli quando a energia de Fermi é maior que a metade da energia do fônon (b). Essa figura foi retirada e adaptada da referência [6].

Deste modo, como o fônon referente a banda G é um fônon localizado no ponto  $\Gamma$ , então, através da dopagem por elétron ou buraco pode-se observar o efeito do acoplamento elétron-fônon através da técnica de espectroscopia Raman. Portanto, no espectro Raman do grafeno, nota-se a diminuição ou aumento do número de onda e, ao mesmo tempo, o alargamento ou estreitamento da banda G, através da redução ou aumento na  $|E_F|$ , respectivamente. Quando a  $|E_F|$  está aumentando, o número de onda da banda G aumenta e a FWHM diminui, ambos saturam quando a energia entre o elétron e o buraco é maior que a metade da energia do fônon [19, 56]. Mas, quando a  $|E_F|$  diminui, o número de onda da banda G diminui e a FWHM aumenta.

Além desse comportamento da banda G, no trabalho realizado por Das *et al.*, em

2008, verificou-se que a posição da banda 2D aumenta para a dopagem tipo  $p$  e diminui para a dopagem tipo  $n$  com a variação na  $E_F$  [18]. Mas, o pico 2D apresenta uma dependência diferente com a dopagem, já que o acoplamento elétron-fônon é menos sensível aos fônons referentes a banda 2D quando as medidas são feitas na região do visível [18].

O nitreto de boro hexagonal é estruturalmente semelhante ao grafite, sendo formado por planos atômicos contendo boro (B) e nitrogênio (N). Diferentemente do grafite, a sequência de empilhamento é do tipo  $AA'$ , em que, átomos de B de um plano está sobre átomos de N da outra camada, ou vice versa [57], como representado na figura 7(b) na seção 1.4. Os cristais de hBN possuem apenas dois modos vibracionais no centro da zona de Brillouin ativos em Raman, cujo os números de onda são  $51,8 \text{ cm}^{-1}$  e  $1366,2 \text{ cm}^{-1}$  [58]. O modo de número de onda mais baixa corresponde ao movimento na mesma direção dos átomos de B e N pertencentes a mesma camada e em direção oposta aos átomos das camada adjacentes, figura 19(a), sendo denominado como modo de cisalhamento de camada rígida. Quanto ao modo de numero de onda mais alto, este corresponde ao deslocamento dos átomo de B contra os átomos de N e vice versa [59], representado na figura 19(b).

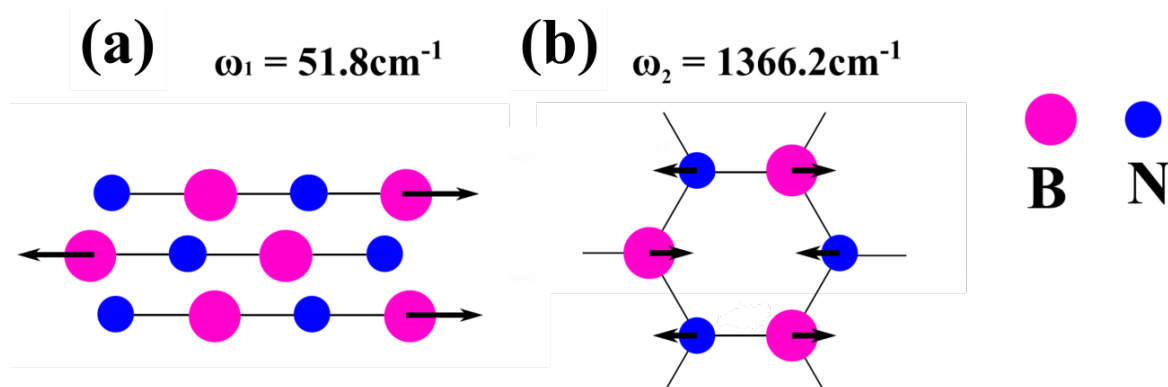


Figura 19 – **Esquema da vibração para os modos ativo no Raman:** Está representado a vibração dos átomos em cada modo é ativo no Raman. Em (a) tem-se a vibração entre camadas, no *bulk* de hBN. Em (b) está representado a vibração que ocorre na camada de hBN. Os movimentos estão representados pelas setas.

Na figura 20 é apresentado um espectro Raman típico referente a vibração representada na figura 19(b). Observa-se que há um deslocamento para o vermelho e o alargamento do pico, entre  $2 \text{ cm}^{-1}$  a  $4 \text{ cm}^{-1}$  e uma variação de  $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$  a  $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, da monocamada para o *bulk* [60, 61] e um deslocamento para o azul da bicamada para o *bulk*. Segundo Gorbachev *et al.*, em 2011, esses efeitos de alargamento da banda e deslocamento para o azul ou vermelho em relação a posição do *bulk* podem ser consequências da interação entre a monocamada e a bicamada com o substrato de  $\text{SiO}_2$  sobre o qual ela está depositada, amostras de hBN com espessura maiores que cinco camadas não mais apresentam essas variações, em relação ao *bulk*, na posição de largura [60]. Nesse trabalho, verificou-se que a intensidade do sinal com o número de onda

mais alto do hBN seria proporcional ao número de camadas, sendo o sinal da monocamada de hBN é  $\sim 50$  vezes menos intenso que a banda G do grafeno, ambas as amostras foram medidas sob as mesmas condições [60].

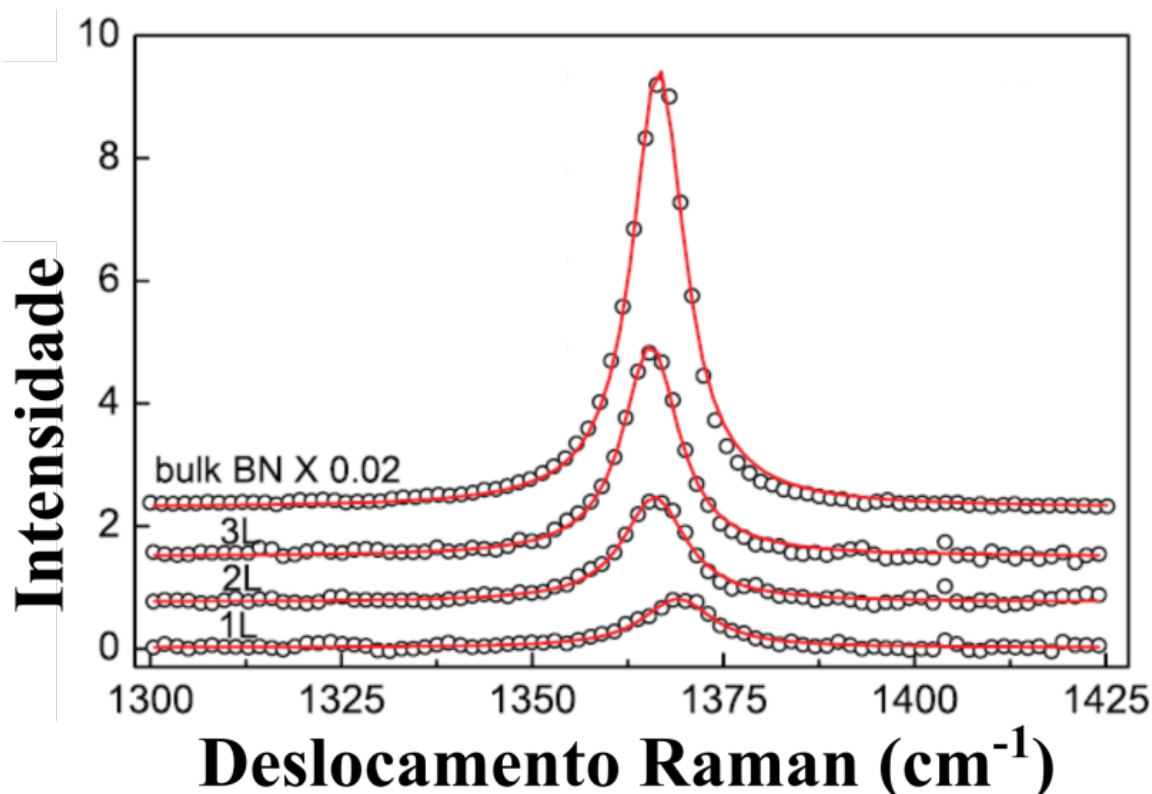


Figura 20 – **Pico de alto número de onda do espectro Raman para o hBN:** É apresentado um espectro Raman comparando o modo correspondente a banda G no hBN de monocamada à *bulk*. Nesta comparação observou-se que a posição do pico para a monocamada (1L) ocorre  $\approx 1370\text{cm}^{-1}$  enquanto para o *bulk* a posição do pico seria  $\approx 1366\text{cm}^{-1}$ . A medida foi realizada com a linha de laser  $\lambda = 514.5\text{nm}$ . A figura foi retirada e adaptada de [60].

Se não houvesse interação entre o grafeno e o hBN, o espectro Raman da heteroestrutura, formada por estes materiais, seria composto apenas pela soma dos espectros Raman de cada material. Porém, diversos trabalhos comprovam que a interação entre o grafeno e o hBN acontece, o que é refletido no espectro Raman da heteroestrutura. Como no trabalho realizado por Eckmann *et al.*, em 2013, que estudou o efeito da super-rede no espectro Raman do grafeno, verificando em particular, que o pico 2D é extremamente sensível ao alinhamento entre as redes cristalinas do grafeno e do hBN [62], como mostra a figura 21(b). Isso provavelmente ocorre devido à distribuição do *strain* com a mesma periodicidade do potencial de Moiré [62]. Observou-se que estruturas com alinhamento acima de  $2,5^\circ$  a largura a meia altura (FWHM) da banda 2D é em torno de  $21\text{ cm}^{-1}$  e a medida que as duas redes ficam mais alinhadas, ou seja, o ângulo de alinhamento ( $\theta$ ) mais próximo de  $0^\circ$ , a FWHM da banda 2D aumenta, chegando a  $43\text{ cm}^{-1}$  [62], como pode ser visto na figura 21(c).



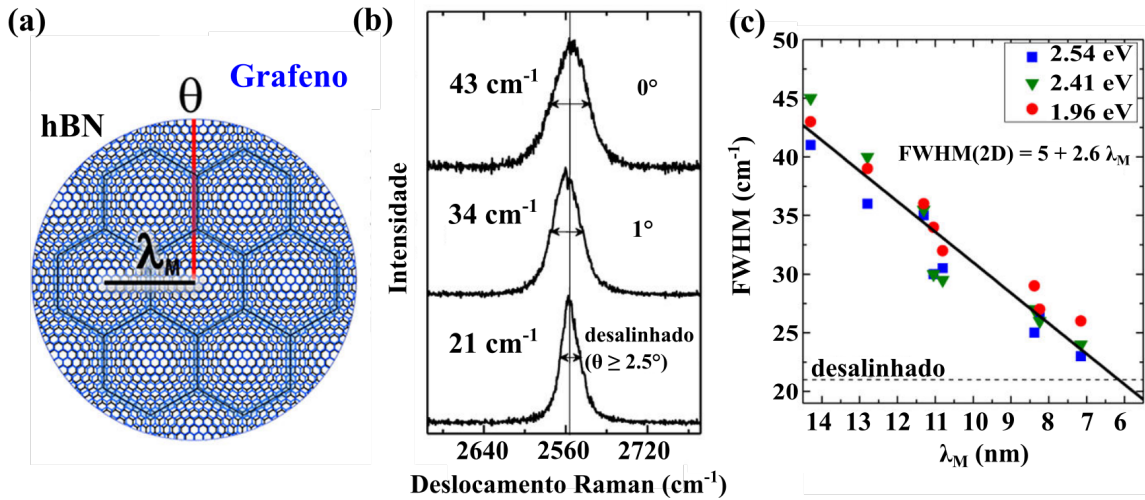


Figura 21 – **FWHM(2D) em função do ângulo de alinhamento**: Está mostrado a FWHM da banda 2D do grafeno em função do alinhamento. Em (a), tem-se uma representação de uma super-rede de grafeno sobre hBN, com o padrão de Moiré hexagonal destacado e identificando o que seria o  $\lambda_M$  e o ângulo de alinhamento ( $\theta$ ) nessa super-rede. Em (b), a banda 2D é mostrada com diferentes valores para a FWHM com os respectivos valores para o ângulo de alinhamento  $\theta$ . Em (c), mostra-se o comportamento linear identificado entre a FWHM(2D) e o  $\lambda_M$ , acima de  $\theta \ll 2.5^\circ$ . Em (c) verifica-se que esse efeito é independente da linha do *laser*. Essa figura foi retirada e adaptada da referência [62].

Portanto, através de informações como a posição, forma, largura e intensidade dos picos no espectro Raman do grafeno, levando em conta como ocorrem os processos de espalhamento para cada um deles, pode-se identificar as características físicas do material como mencionadas no início desta seção, ou seja, número de camadas, desordem na estrutura cristalina, dopagens, etc.

## 2.5 Dispositivos de grafeno

A adição de carga no grafeno sobre o  $\text{SiO}_2$  é realizada através da aplicação de uma diferença de potencial  $V_g$  entre o substrato de silício e o grafeno [2, 3, 63]. Neste caso, tem-se uma construção tipo capacitor de placas paralelas, onde uma placa seria o próprio grafeno e a outra placa seria o substrato de Si e o dielétrico entre essas placas seria o  $\text{SiO}_2$ . Porém, como dito na seção 1.1, a amostra produzida para esse trabalho foi utilizado o hBN como isolante entre as placas, sendo uma delas o grafeno e a outra um contato metálico. Pode-se calcular a concentração de cargas no grafeno através da capacitância  $C$  do sistema [64],

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \quad (2.9)$$

onde,  $\varepsilon$  e  $\varepsilon_0$  são as permissividades elétrica, do hBN e do vácuo, respectivamente, e  $d$  a espessura do isolante e  $A$  a área do capacitor. Como  $q = neA$ , chega-se à densidade de portadores de carga,  $n$ , que são induzidos no grafeno devido a aplicação da tensão aplicada  $V$  e o valor da constante dielétrica do hBN,  $\varepsilon = 4$  [65],

$$n = \frac{\varepsilon\varepsilon_0(V - V_{NP})}{ed} \quad (2.10)$$

em que, a espessura do hBN foi através de microscopia de força atômica (AFM), e  $V_{NP}$ , é a tensão aplicada necessária para mover o nível de Fermi até o ponto de neutralidade, isso é devido a dopagem intrínseca da amostra. Usualmente, amostras cristalinas de grafeno apresentam  $V_{NP} \neq 0$  V, devido as dopagens induzidas por impurezas presentes no substrato e na atmosfera [2, 3, 63].

Assumindo que a dispersão de energia do grafeno seja linear e dada pela equação 2.4 e que a fim de obter a expressão para a dispersão de energia em função da densidade de portadores induzida,  $n$ , que é o número de estados ( $N$ ) por área da célula unitária no espaço recíproco ( $A$ ) do sistema bidimensional [66], logo,

$$n = \frac{gk^2}{4\pi} \quad (2.11)$$

sendo,  $g$  a degenerescência de vale e spin, valendo 4 para dispositivos em que o grafeno se encontra sobre o  $\text{SiO}_2$ . Então, levando  $k$  obtido pela equação 2.11 na equação 2.4, chega-se a relação de dispersão de energia em função da densidade de portadores, logo,

$$E = -sgn(n)\hbar\nu_F\sqrt{|n|\pi} \quad (2.12)$$

onde,  $sgn(n)$ , é a função sinal que adota valores positivos se o grafeno estiver dopado por buracos ou negativa caso esteja dopado por elétrons.

Ainda assumindo a dispersão linear do grafeno, mesmo em super-redes, tem-se, a degenerescência de spin e vale  $g = 12$ . Levando esses valores na equação 2.11 e em seguida substituindo o valor de  $k$  na equação 2.4, chega-se,

$$E = \pm\hbar\nu_F\sqrt{4\pi\alpha|V_g - V_{NP}|/g} \quad (2.13)$$

em que,  $\alpha = \varepsilon\varepsilon_0/ed$  e a energia assumirá valor positivo se o grafeno estiver dopado por elétrons e negativo se estiver dopado por buracos.

Porém, na super-rede o cone de Dirac será modificado devido à interação existente entre o grafeno e o hBN fazendo com que o cone fique assimétrico, tornando a seção cônica para a energia constante não mais um círculo e sim uma elipse [43]. No trabalho realizado por Yankowitz *et al.*, de 2012, a velocidade de Fermi ao longo das direções será modificada,

sendo, a velocidade de Fermi modificada  $\nu_F = \nu_F^{eff} = \sqrt{\nu_F \nu_F^*}$  na equação 2.13, deste modo, a relação de dispersão para a super-rede é dada por,

$$E = \pm \hbar \sqrt{4\pi \nu_F^0 \nu_F^* \alpha |V_g - V_{NP}| / g} \quad (2.14)$$

onde,  $\nu_F^0 = 1,05 \times 10^6$  m/s é a velocidade de Fermi não modificada e a velocidade de Fermi reduzida,  $\nu_F^* = W/2\hbar G$ , em que  $G = |\vec{G}|$  é o módulo do vetor da rede recíproca da super-rede e o acoplamento entre o grafeno e o hBN vale  $W = 0,06$  eV, sendo  $\vec{G} = (4\pi/\sqrt{3}\lambda_M)(\cos \theta, \sin \theta)$  [43]. O sinal para a energia é determinado de acordo com a dopagem, por elétrons ou buracos, assumindo valores positivos se o grafeno estiver dopado por elétrons e negativo se estiver dopado por buracos.

## 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 3.1 Fabricação das Amostras

Conforme dito no capítulo 1, através do método clivagem micromecânica desenvolvido pelo grupo dos professores Konstantin Novoselov e Andre Geim, em 2004 na Universidade de Manchester [2, 7, 8], foi instaurado o avanço nos estudos dos materiais bidimensionais, que em seguida, obteve a contribuição de diversos grupos de pesquisa pelo mundo. A técnica de clivagem micromecânica consiste na esfoliação de grafite utilizando uma fita adesiva. Após algumas esfoliações, o cristal de grafite ficará menos espesso algumas regiões podendo ficar transparente, conforme pode ser visto na figura 22(c). Em seguida, deposita-se a fita sobre um substrato de Si/SiO<sub>2</sub>. Após a remoção da fita os cristais de grafite se clivaram uma última vez, deixando as amostras atômica e finas sobre o substrato algumas dessas amostras têm apenas uma camada monoatômica de grafeno, como pode ser visto na figura 23.

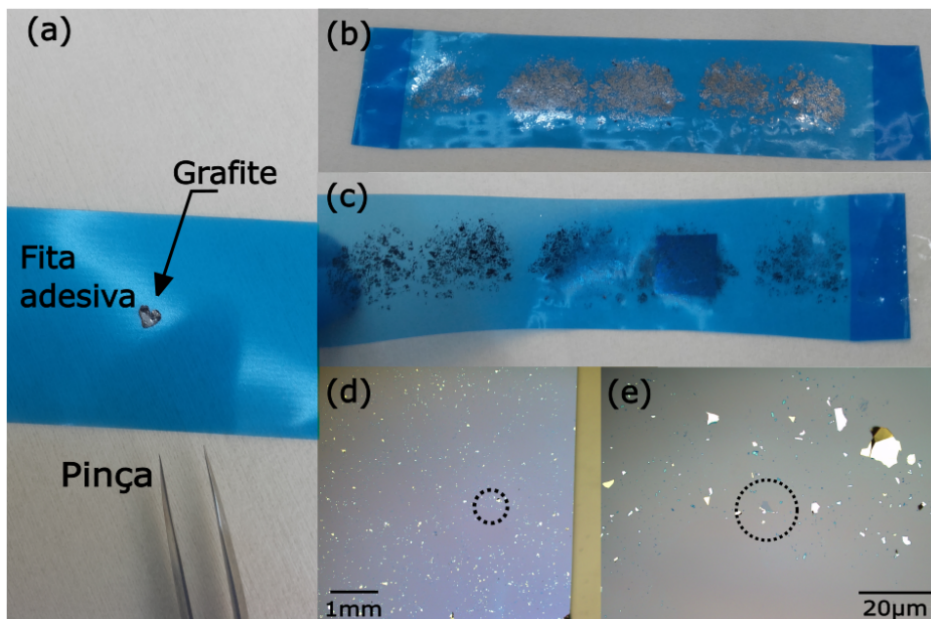


Figura 22 – **Processo da esfoliação micromecânica:** Mostra-se a sequência resumida do processo de esfoliação micromecânica. Em (a), o floco de grafite sobre a fita adesiva que é utilizada para a esfoliação. Na figura (b), após algumas dobras mostra-se a fita após a esfoliação. Em (c) a fita é colada no substrato de Si/SiO<sub>2</sub> limpo anteriormente. Em (d) a imagem de uma região após a esfoliação com magnificação de 2x, na região que está circulada nesta imagem é mostrada em (e) onde é possível ver alguns flocos de grafite e um floco de grafeno logo no centro do círculo, a magnificação de 20x. Esta amostra foi produzida por esfoliação micromecânica no Departamento de Física da UFMG.

De maneira semelhante as interações entre camadas no cristal de grafite e em outras estruturas que são naturalmente em camadas, a força de van der Waals (vdW) permitirá que quando retirarmos a fita do substrato lentamente, alguns pedaços de grafite que estavam na fita após a esfoliação, que agora estão mais fino, possam ser esfoliados pela última vez, deixando alguns flocos depositados sobre o substrato, e através da busca utilizando microscopia óptica possamos selecionar as amostras de grafeno e caracterizá-las de acordo com seu número de camadas [7, 8, 67] através da análise de contraste e/ou com espectroscopia Raman [6, 52, 68, 69].

As figuras 23 e 24, tem-se duas amostras distintas, onde em cada uma delas pode-se observar cristais com colorações distintas, exemplificando o processo de determinação do número de camadas através do contraste óptico, conforme mostrado na figura 25, que é o perfil de contraste analisado através da linha azul, onde, cada degrau com um contraste de  $\sim 5\%$  seria devido ao incremento de uma monocamada de grafeno sobre o  $\text{SiO}_2$  com  $100\text{ nm}$  a  $300\text{ nm}$  de espessura. Na figura 25 está o espectro Raman medido em cada região indicadas pelos círculos em vermelho, verde e amarelo, sendo, respectivamente, mono-, bi- e tri- camada. Estando a análise de contraste em acordo com os resultados obtidos através espectroscopia Raman.

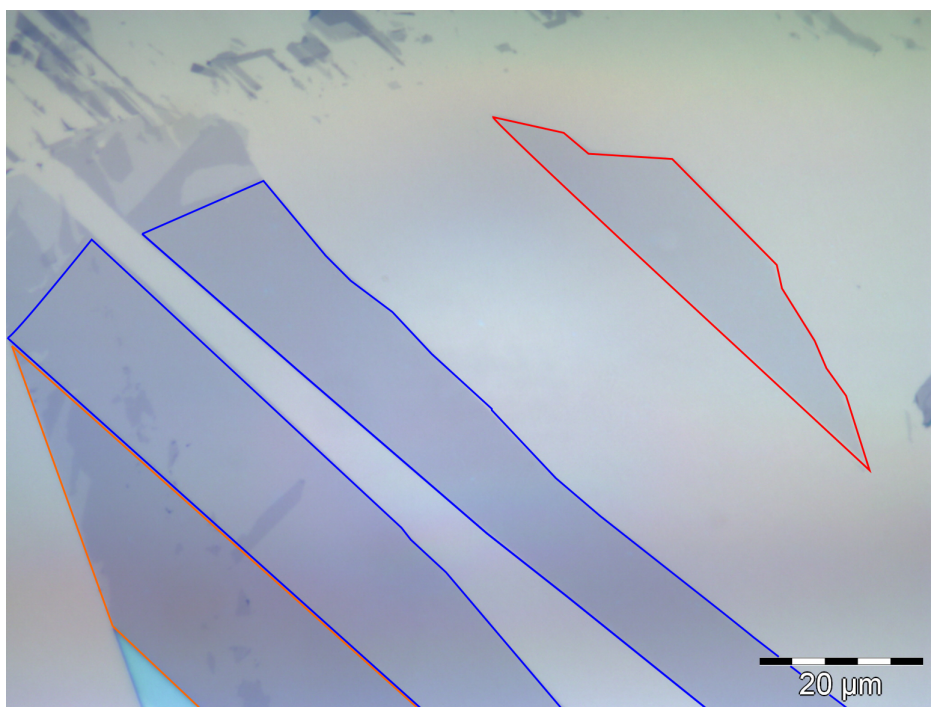


Figura 23 – **Cristal de grafeno com mono- bi- e tri- camada de grafeno.**: A imagem de microscopia óptica do cristal de grafeno com mono- bi- e tri- camada está magnificada em 150x. A monocamada está contornada em vermelho, as bicamadas estão contornadas em azul e, por fim, a tricamada está contornada em laranja. Esta amostra foi preparada pelo método de esfoliação micromecânica no Departamento de Física da UFMG.

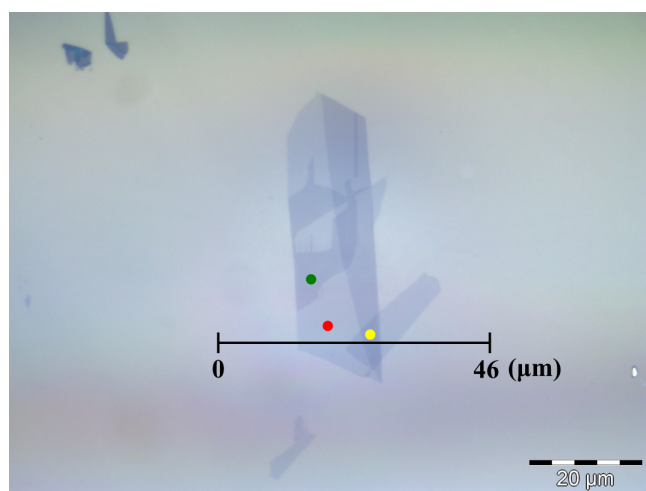


Figura 24 – **Amostra de grafeno mono-, bi- e tri- camada:** Na amostra estão identificadas três regiões com círculos com diferentes cores (vermelho, verde ou amarelo) onde foram realizadas medidas Raman para caracterização do número de camadas. Foi analisado o perfil de contraste sob a linha preta, afim de verificar através do contraste o número de camadas. Essas análises estão mostradas na figura 25. O substrato de silício utilizado tem um óxido de 100nm. Esta amostra foi preparada pelo método de esfoliação micromecânica no Departamento de Física da UFMG.

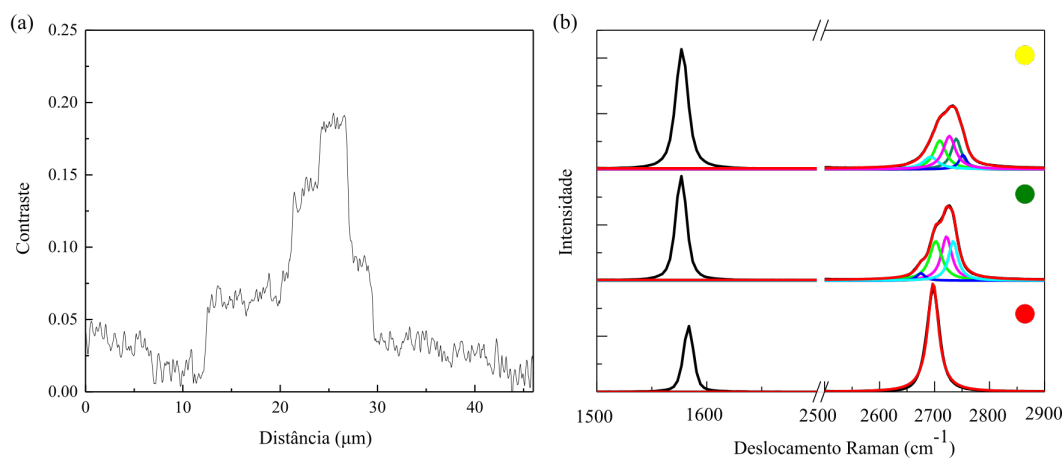


Figura 25 – **Perfil de contraste e espectro Raman do cristal de grafeno mono-, bi- e tri- camada:** Em (a) tem-se o perfil medido através da linha azul, na amostra apresentada na figura 24. Neste perfil, pode-se notar que para cada monocamada presente, o contraste é aumentado de  $\sim 5\%$ . Em (b) tem-se o espectro Raman medido em cada região na amostra apresentada na figura 24 que estão marcados pelo círculo em vermelho, verde ou amarelo. Através do ajuste da banda 2D, pode-se verificar o número de camadas, onde tem-se no ponto vermelho o ajuste para a monocamada, no ponto verde o ajuste para a bicamada e no ponto amarelo o ajuste para tricamada. Esta medida foi realizada no WiTec com o linha 457nm, e com a objetiva de 100x com N.A.: 0,9, no Departamento de Física da UFMG. O substrato de silício utilizado tem um óxido de 100nm. Esta amostra foi preparada pelo método de esfoliação micromecânica no Departamento de Física da UFMG.

Os cristais de hBN utilizados, também foram produzidos pelo método de esfoliação micromecânica. Os flocos de hBN utilizados para a produção das amostras eram mais espessos, entre 5 a 40 camadas, não tendo dificuldade para encontrá-los após esfoliados sobre o Si/SiO<sub>2</sub> [60]. As amostras de hBN também são selecionadas através da tonalidade apresentadas por elas. Pois, através da medida de microscopia por força atômica (AFM) pode-se confirmar a espessura para diferentes flocos com diferentes cores. Deste modo, seleciona-se as amostras através semelhança entre a coloração que elas apresentam e os flocos medidos [60, 70]. Pode-se notar na figura 26 diversos cristais de hBN com diferentes tonalidades, o que indica espessuras distintas.

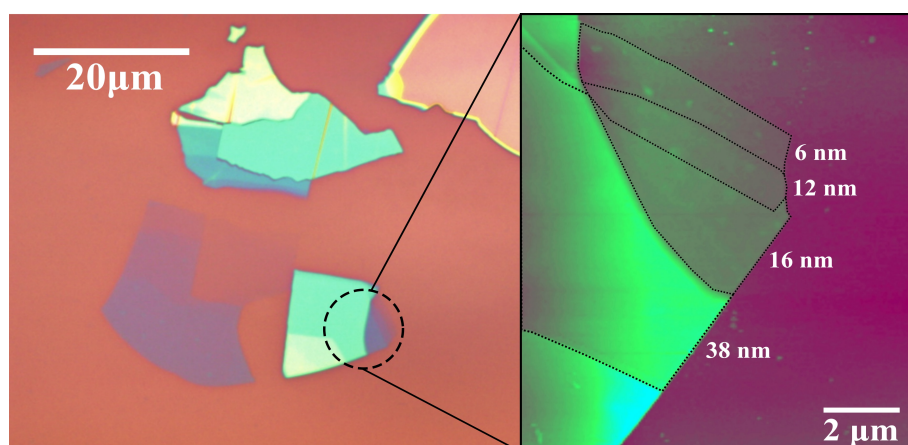


Figura 26 – **Flocos de hBN com diferentes espessuras:** É mostrado os flocos de diferentes espessuras esfoliados sob o substrato de Si/SiO<sub>2</sub> com 300nm espessura. Esta amostra foi produzida e medida no Departamento de Física da UFMG.

### 3.2 Construção das heteroestruturas de vdW e dos dispositivos

As amostras produzidas para este trabalho são heteroestruturas bidimensionais compostas por grafeno e hBN, como dito na seção 1.1. Os cristais de grafite utilizados são fornecidos pela empresa Nacional de Grafite LTDA, sendo os grãos cristalinos e grandes e os cristais de hBN são fornecidos pela MOMENTIVE da série PolarTherm® Boron Nitride Powder Grade PT110. Após feita a clivagem micromecânica e escolhido as amostras utilizadas, deve-se preparar para a produção das heteroestruturas de vdW. Dentre os vários métodos já existentes para a montagem das heteroestruturas de vdW, como por exemplo, o método de transferência mecânica [12], o método de transferência a base de água [71] e o método de transferência totalmente seco [72], *pick-up* [73, 74] foi o método utilizado para o empilhamento das heteroestruturas de vdW devido a praticidade desse método.

Para o método é necessário a montagem de uma estrutura de polímeros sobre uma lâmina de vidro antes de iniciar o processo de empilhamento dos cristais para a preparação da heteroestrutura. Primeiramente, deve-se produzir uma solução de policarbonato (PC)

6% em peso diluído no clorofórmio [73] com a finalidade de se preparar um filme fino e transparente de modo que os cristais possam ser apanhados de um substrato e transferidos para outro substrato conforme o que se planeja para a montagem. Deve-se gotejar a solução de PC sobre uma lâmina de microscópio e, rapidamente, uma segunda lâmina é colocada sobre esta primeira de modo que cubra e espalhe todo o PC e imediatamente deve-se deslizar uma sobre a outra, e então, separá-las. Por fim, as lâminas devem ser colocadas para secar no ambiente e em cerca de 15 minutos tem-se um filme fino, transparente e razoavelmente uniforme para se realizar a montagem das heteroestruturas.

Após preparada a membrana de PC, são feitas algumas janelas em uma fita adesiva transparente (*Scotch® Magic™ tape* da 3M) que são coladas sobre a lâmina de microscópio com o filme de PC. Em seguida, na lâmina vidro que será utilizada para pesca, deve-se colocar um pedaço de polidimetilsiloxano (PDMS) e por cima do PDMS é colocada uma das janelas de PC. Esse processo de montagem da janela de transferência na lâmina de vidro está representado na figura 27.

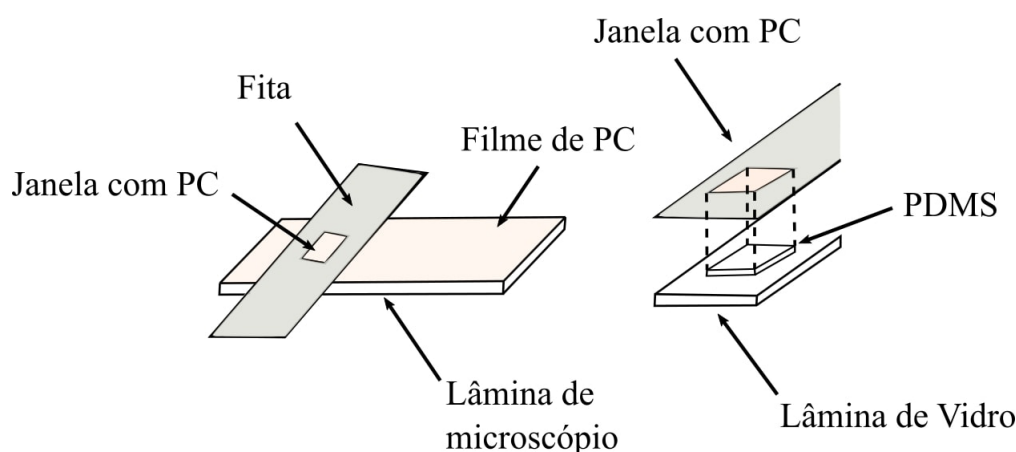


Figura 27 – **Montagem do filme de PC utilizado no método *pick-up*.** Na figura está representado o esquema de montagem na lâmina de vidro utilizada para a montagem das heteroestruturas. As cores presentes na figura são representativas, o filme de PC na realidade é um filme transparente.

Na figura 28, está esquematizado os procedimentos realizados durante a montagem das heteroestruturas vdW, após preparada a janela de transferência com PC. O controle de temperatura é necessário para a fabricação das heteroestruturas, pois, verificou-se o favorecimento da adesão entre as superfícies que são colocadas em contato [74]. Quando é feito o contato do PC com a superfície do substrato, deve-se elevar a temperatura a 50°C, após o contato do filme de PC com a amostra a temperatura é elevada a 80°C durante 60 segundos. Esse procedimento deverá ser realizado para todas as amostras que constituirão a heteroestrutura de vdW. Em seguida, para depositar a heteroestrutura no substrato deve-se aquecer o PC até 140°C para que seja transferido para cima do novo substrato que será utilizado ou para a amostra que servirá de substrato para a heteroestrutura e, por fim, o PC é removido com clorofórmio por cerca de 20 minutos na temperatura de 40°C.



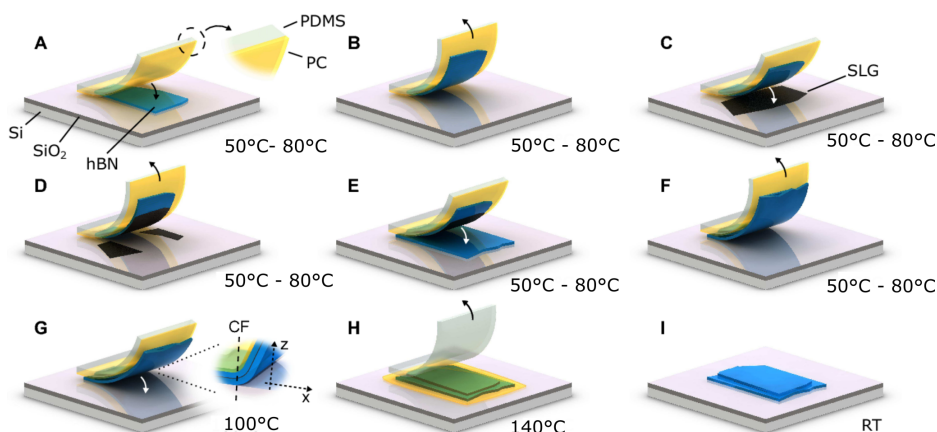


Figura 28 – **Esquema do procedimento para a construção das heteroestruturas de vdW:** É esquematizado o procedimento realizado para a montagem da heteroestrutura. Esta figura foi retirada e adaptada da referência [75].

A ordem da montagem que deverá ser seguida no momento do empilhamento da heteroestrutura, será primeiro a amostra que ficará no topo da heteroestrutura, em segundo a anterior e assim sucessivamente até que, por último, a amostra que vai ficar em contato com o substrato que será utilizado, como hBN, lâmina de vidro, SiO<sub>2</sub> entre outros. Na figura 29, tem-se um exemplo de heteroestrutura que foi montado seguindo esquema da figura 28, onde na figura 29 (a) e (b), tem-se, respectivamente, as amostras de hBN e grafeno escolhidas para a montagem da heteroestruturas apresentadas na figura 29 (c) e (d). Após preparada a membrana de PC, primeiramente, pega-se o grafeno, conforme o procedimento ilustrado na figura 28(A-B), em seguida, o hBN que está em outro substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, como representado na figura 28(C-D). Como nessa heteroestrutura não há uma terceira amostra, figura 28(E-F), o passo seguinte foi transferir e retirar a membrana de PC dessa heteroestrutura, como mostra na figura 28(H-I). Por fim, tem-se a heteroestrutura mostrada na figura 29 (c) e (d), obtida por microscopia óptica com iluminação em campo claro e DF, respectivamente, que está sobre uma fina lâmina de vidro, *coverslip*. Pode-se observar na figura 29(d) a presença de uma porção de pontos brilhantes na região do grafeno, sendo eles, as bolhas de contaminação.

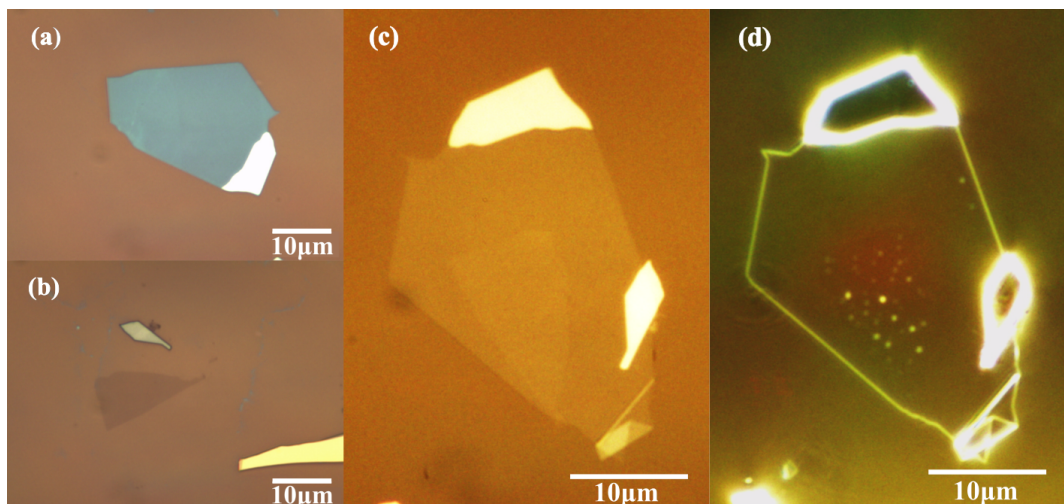


Figura 29 – **Heteroestrutura de grafeno e hBN**: Em (a) é mostrado o cristal de hBN, e o cristal de grafeno em (b). Em (c) e (d) tem-se a imagem da heteroestrutura transferida, mas em campo claro (c) e em campo escuro (DF - *dark field*) (d). As imagens estão magnificadas em 300x. Ambas as amostras foram produzidas e montadas no Departamento de Física da UFMG.

Essas bolhas de contaminação sempre estão presentes na maior parte das heteroestruturas e acredita-se que estão localizadas na interface grafeno/hBN. No trabalho realizado em 2012 por Haigh *et al.*, empregou-se microscopia eletrônica de transmissão (TEM), afim de se obter uma visão lateral de várias heteroestruturas compostas por hBN com grafeno, e também, espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDX) e a análise por espectroscopia de perda de energia por elétrons (EEL) verificando que as bolhas são hidrocarbonetos e estão isolados e presos em seu interior, conforme mostra a figura 30 [76].

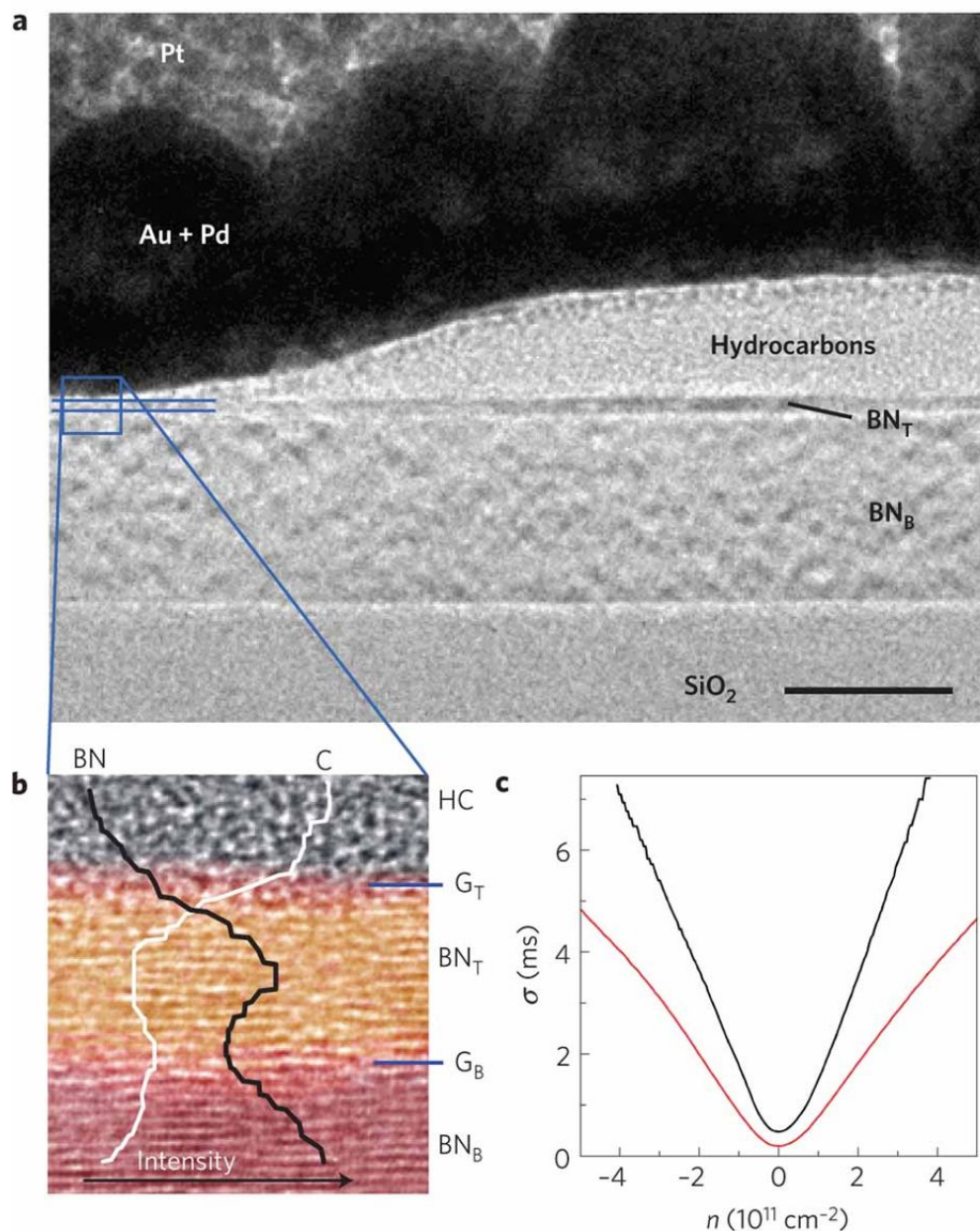


Figura 30 – **Caracterização da espécie química aprisionada entre as camadas.**: A imagem de baixa ampliação da bolha de contaminação em (a) feita por TEM, a imagem mostra a parte de cima do SiO<sub>2</sub> do substrato, o hBN que serve como substrato (BN<sub>B</sub>), o hBN que separa as camadas de grafeno (BN<sub>T</sub>), o hidrocarboneto contaminante (HC) e a camada metálica (Au-Pd+Pt). A barra de escala presente representa, 25nm. Em (b), tem-se a análise química usando espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDX) e a análise por espectroscopia de perda de energia por elétrons (EEL), que foi capaz de revelar que o contaminante aprisionado seriam hidrocarbonetos. Por fim, em (c), está mostrado a caracterização elétrica de cada dispositivo de grafeno. A condutividade  $\sigma$  do grafeno que está acima (G<sub>T</sub>) da bolha está em vermelho e do grafeno que está em baixo (G<sub>B</sub>) está em preto. Quanto maior a inclinação da curva  $\sigma(n)$ , maior a mobilidade ( $\mu$ ) do grafeno. Essa figura foi retirada da referência [76].

No apêndice A, tem-se uma breve apresentação de um outro trabalho, também realizado durante o mestrado, no qual foi proposto o estudo da origem dessa contaminação, onde a investigação foi feita com o auxílio da técnica de espectroscopia Raman. Porém, não houve resultados conclusivos, sendo uma das razões, devido à pequena quantidade de material presente nas amostras, mas supõem-se que essas contaminações sejam oriundas da cola presente na fita utilizada no processo de esfoliação.

A heteroestrutura que foi montada para este trabalho é constituída por grafeno e hBN e o dispositivo que foi planejado para a realização do experimento é do tipo capacitor de placas paralelas, onde uma das placas seria o grafeno e a outra um contato de ouro (Au) que está sobre o hBN que foi utilizado como dielétrico. Deste modo, o hBN é a primeira amostra a ser apanhada, em seguida o grafeno. Feito este empilhamento, deposita-se a heteroestrutura sobre um substrato de vidro (lâmina de vidro de microscópio). Lembrando que, a montagem das heteroestruturas foram realizadas no sistema de transferência adaptado na fotoalinhadora que está no laboratório de Processamento de Dispositivos do Departamento de Física da UFMG. Planeja-se o alinhamento entre a estrutura cristalina do grafeno com o hBN através de editor gráfico (o *software* utilizado foi o INKSCAPE) e o alinhamento necessário é feito no momento da montagem manualmente através de uma pinça e a visualização dos cristais é realizada através do microscópio óptico da fotoalinhadora, com o aumento máximo de  $25\times$ . Na figura 31, tem-se um exemplo de planejamento de alinhamento entre o grafeno e o hBN.

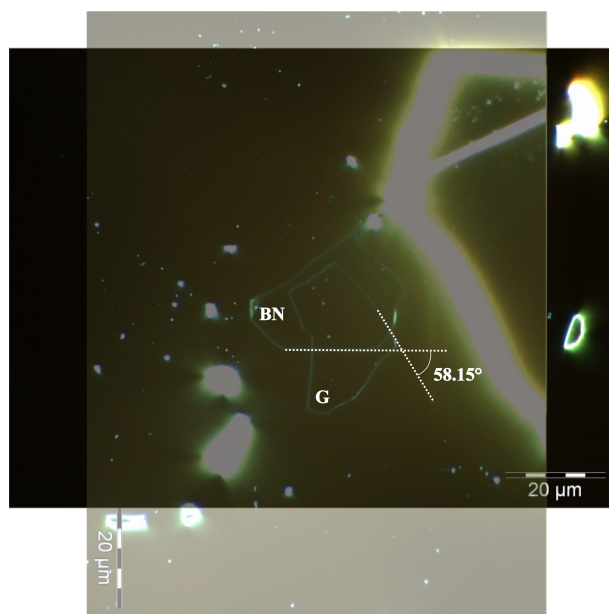


Figura 31 – **Exemplo de esquema de alinhamento entre grafeno e hBN:** É mostrado um esquema de alinhamento entre a borda desejada do grafeno (G) com o hBN (BN). Ambas as amostras foram produzidas pelo método de esfoliação micromecânica e as imagens foram tiradas com o microscópio óptico com a magnificação de  $150\times$  e com DF. Amostras produzidas no Departamento de Física da UFMG.

Feito isso, para efetuar a fabricação dos contatos elétricos utilizou-se a técnica de litografia por feixe de elétrons. Para isso, deposita-se metacrilato de polimetilo (PMMA) sobre o substrato com a heteroestrutura o PMMA é exposto a um feixe de elétrons de um microscópio de varredura controlado por um computador. A área sensibilizada pelo feixe ficará solúvel em solução de álcool isopropílico e água deionizada (DI). O PMMA é depositado por *spin-coating*, onde alguns parâmetros são ajustados de modo que a espessura do polímero seja próximo de  $500\text{ nm}$  [77], utilizou-se o PMMA950K C4. O processo de litografia é feito em duas etapas, onde na primeira etapa são produzidas as marcas de alinhamento, sendo o padrão em branco, na figura 32. As marcas de alinhamento serão utilizadas para projetar os contatos elétricos, sendo utilizadas como referência para o alinhamento entre as coordenadas da amostra com as coordenadas do estágio do microscópio eletrônico. Isso é necessário para que se possa desenhar os contatos com as dimensões e no local onde foi planejado. Todo o processo de litografia é esquematizado em escala em um CAD, como mostrado na figura 32 em que os contatos estão mostrados vermelho e laranja.

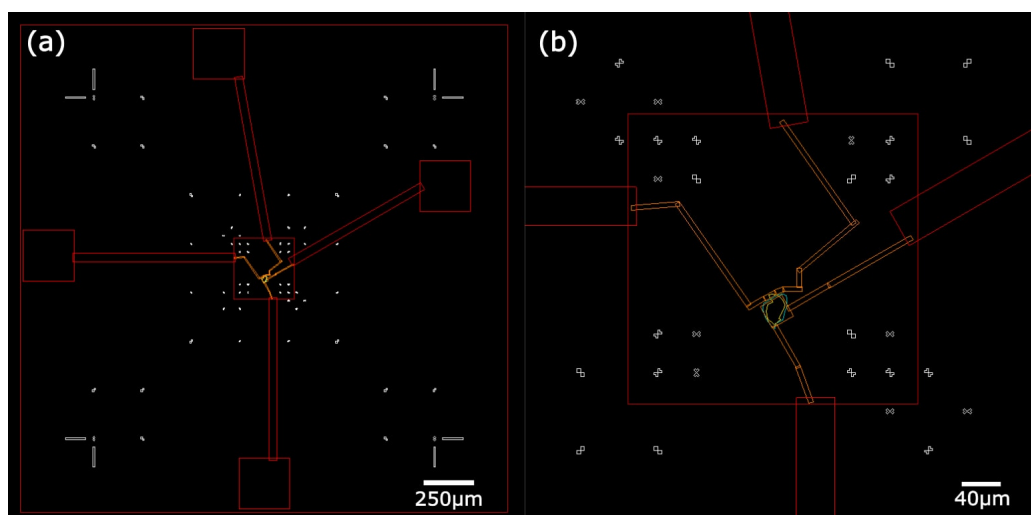


Figura 32 – **Design para litografia:** Em (a) é mostrado o campo maior de  $2400\ \mu\text{m}$ , em vermelho e laranja são os contatos que serão litografados a região no interior de (a) é mostrada na figura (b) sendo o campo de  $300\ \mu\text{m}$  nesta região temos os contatos mais internos e mais próximos dos flocos que estão contornados de amarelo e azul em (b).

Devido ao PMMA ser um polímero isolante, assim como o substrato utilizado, no caso vidro, ocorreu o problema de aberração eletrostática no feixe de elétrons distorcendo a litografia, como pode ser observado na figura 33. Após evaporado os metais que formam o contato metálico e feito o *lift-off*, processo que consiste em remover a camada de PMMA coberta pelos metais, observou-se que algumas regiões ficaram com falhas e distorcido, como por exemplo, no par de contatos superiores. Esse problema foi resolvido através da evaporação de  $10\text{ nm}$  de alumínio antes do processo de litografia, que foi removido, antecedendo a revelação, com MF-321 (MICROPOSIT™) e enxaguado em água DI. Esse

procedimento não apresentou danificações no PMMA de modo a prejudicar o padrão que foi desenhado, sendo revelado em seguida [78].

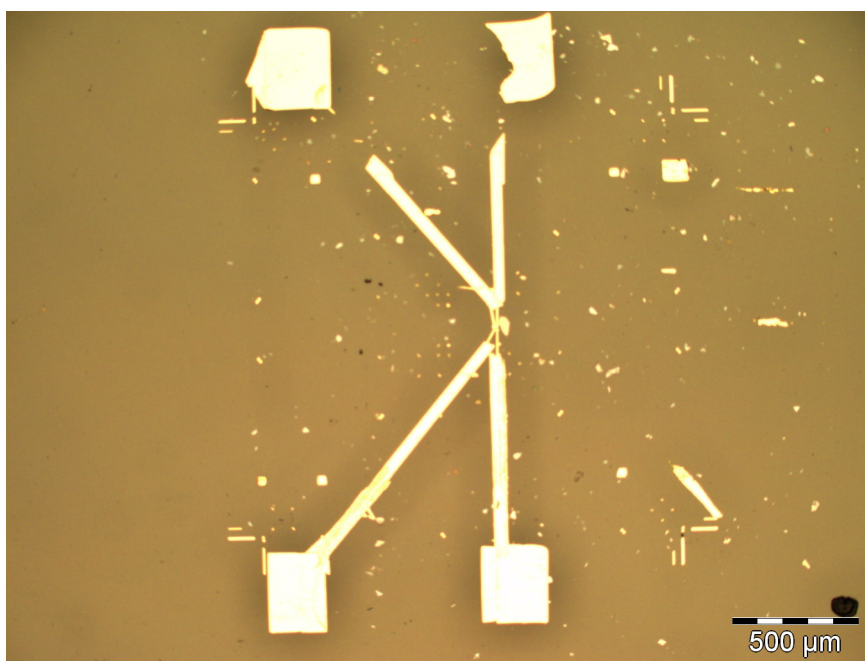


Figura 33 – Falha na litografia devido ao carregamento da amostra: É mostrado a litografia distorcida que foi realizada em uma amostra devido ao efeito de aberração eletrostática. No par de contatos superior, pode-se verificar a falha e a distorção dos mesmo. Imagem obtida através de microscopia óptica com aumento de 5 $\times$ . Essa litografia foi realiza por feixe de elétrons no microscópio eletrônico do Departamento de Física da UFMG.

Os contatos metálicos são depositados sobre a heteroestrutura por evaporação térmica. Primeiramente, evapora-se uma camada da ordem de 5 nm de cromo (Cr) e uma segunda camada de ouro (Au) com aproximadamente 50 nm. O Cr é usado apenas para melhorar a aderência do Au sobre o vidro, razão pela qual é mais fina. Essa combinação de metais é utilizada para contatos elétricos em grafeno desde os primeiros relatos de medidas elétricas nesse material [63].

### 3.3 Medidas Raman com aplicação de tensão elétrica

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em colaboração no LabNS do Departamento de Física da UFMG. As medidas foram efetuadas em temperatura ambiente, utilizando uma objetiva Nikon de 50 $\times$  de longa distância de trabalho (1 cm) e abertura numérica 0,60. O comprimento de onda do laser utilizado é 488 nm e a potência incidente foi menor que 2 mW, com a finalidade de evitar o deterioramento e aquecimento da amostra devido ao laser. O sinal produzido pelo espalhamento Raman das amostras foi coletado na geometria de retroespalhamento utilizando um espectrômetro Andor. A configuração do experimento está representada na figura 34. O espectrômetro é equipado

com uma grade de difração 1200 linhas por milímetro, cuja resolução é da ordem de  $1\text{ cm}^{-1}$ . À frente do espectrômetro foi colocado um filtro *edge* a fim de remover o sinal referente ao espalhamento Rayleing permitindo apenas a passagem do sinal Raman produzido pela amostra.

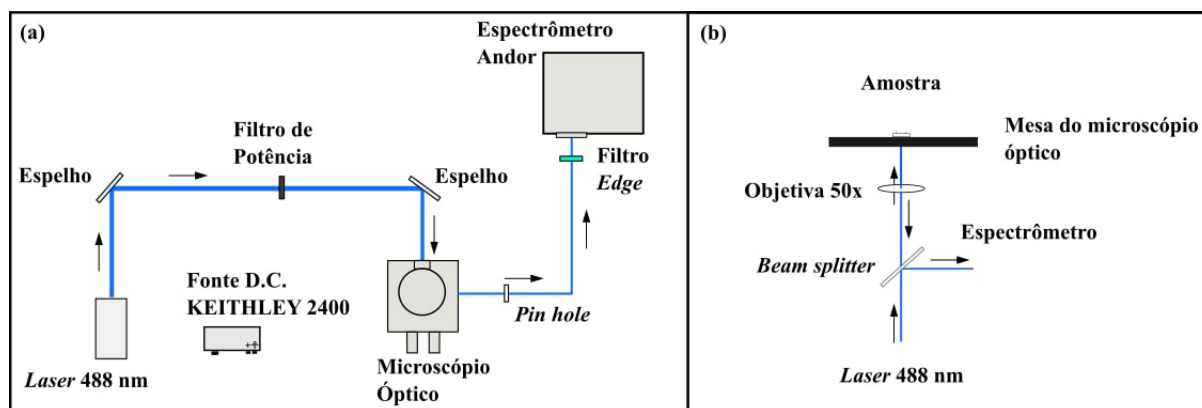


Figura 34 – **Esquema da medida:** É mostrado o caminho óptico percorrido pelo *laser* em (a) e em (b) o esquema da geometria de retroespalhamento.

As amostras que foram produzidas para este trabalho, são capacitores de placas paralelas, onde uma das placas é o grafeno e a outra o ouro e o dielétrico entre elas sendo o hBN, um esquema da a vista lateral do dispositivo é mostrado na figura 35.

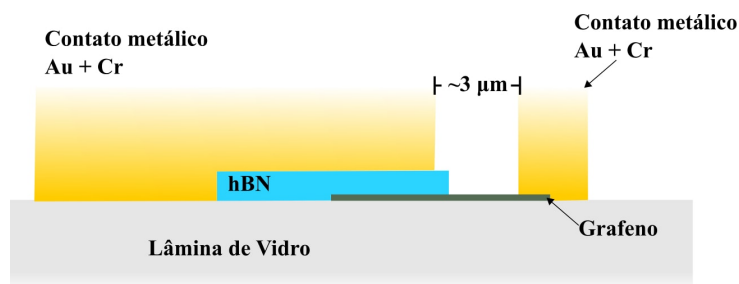


Figura 35 – **Esquema do capacitor montado:** É mostrado uma representação da amostra que foi construída para efetuar as medidas para este experimento.

No experimento cada espectro Raman obtido medido com uma determinada tensão elétrica contínua (DC) aplicada no dispositivo, que permaneceu fixa durante a medida, a fonte de tensão elétrica DC utilizada é KEITHLEY 2400. Cada espectro foi medido de  $+30\text{ V}$  até  $-30\text{ V}$  com o passo de  $2\text{ V}$ .

Os espectros Raman que foram obtidas para análise da clonagem dos cones de Dirac, foram medidos na região de  $\sim 3\text{ }\mu\text{m}$  entre contatos metálicos. Porém, o diâmetro do *laser* utilizado possui um diâmetro de  $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ . Então, os resultados que serão apresentados no capítulo 4, podem ser interpretados como a convolução entre as medidas de duas regiões, a região constituída apenas por grafeno e a região em que há formação do padrão de Moiré.

## 4 DISCUSSÃO E RESULTADOS

A amostra que foi construída para se investigar o efeito do acoplamento elétron-fônon nos cones secundários de Dirac está mostrada na figura 36, ela foi produzida e medida conforme os processos descritos no capítulo 3 e as medidas obtidas através da técnica espectroscopia Raman e com aplicação de tensão elétrica entre o grafeno e o eletrodo de Au. Os cones secundários de Dirac possivelmente foram criados devido ao alinhamento produzido entre as estruturas cristalinas do materiais bidimensionais utilizados, buscou-se o menor alinhamento afim de que os pontos secundários de Dirac ocorressem em regiões de menor energia de modo que fosse acessível com a variação do nível de Fermi com a aplicação de tensão elétrica.

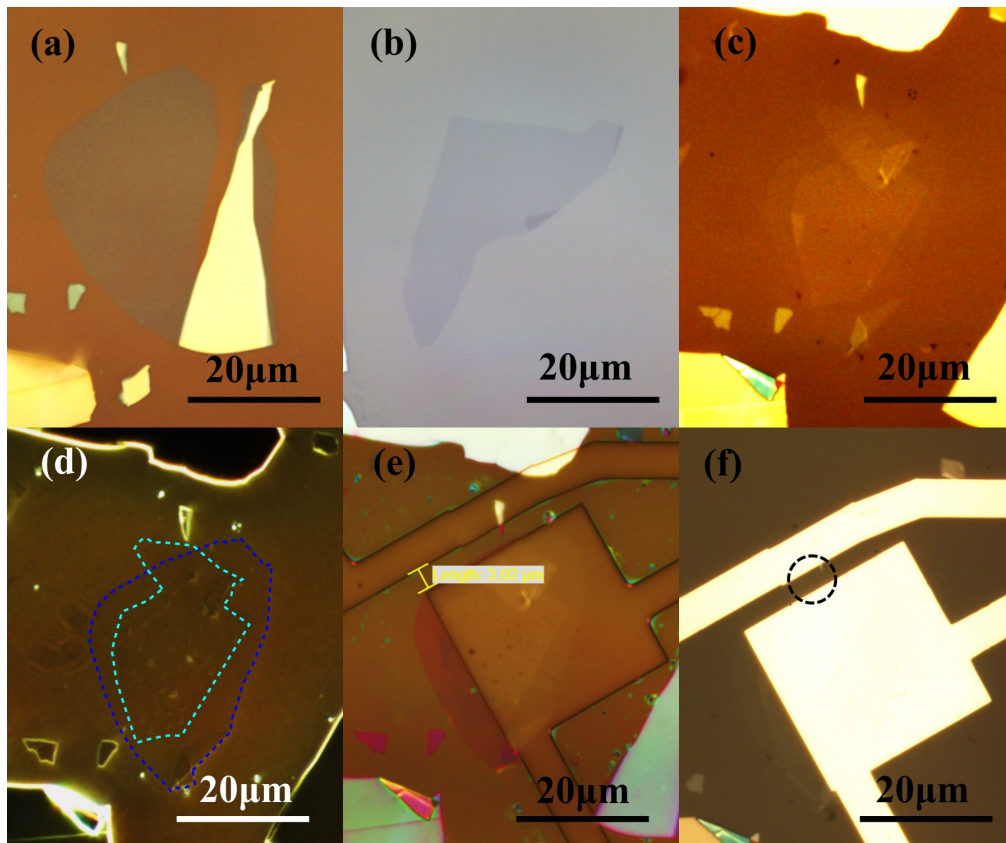


Figura 36 – **Amostra medida:** É mostrada a imagem dos cristais de hBN (a) e grafeno (b), que foram utilizados para montar a super-rede (c) e (d), nessa última, o hBN está circulado em azul escuro e o grafeno em azul claro. Em (e) tem-se a imagem do contato após litografia e revelação e em (f) o contato metalizado. Todas as imagens foram obtidas com magnificação de  $150\times$  e a barra em branco representa a escala de  $20\ \mu\text{m}$  em todas elas. Essa amostra foi produzida no Departamento de Física da UFMG.

Os espectros foram medidos na região circulada entre os contatos que foram



separados por  $\sim 3 \mu m$ , figura 36(e). As medidas tiveram que ser realizadas nessa região uma vez que na região onde havia grafeno sobre hBN as medidas apresentavam um *background* irregular devido a absorção do ouro, impossibilitando a visualização dos modos vibracionais do grafeno. Porém, como o *spot* do laser utilizado era maior que a distância entre os contatos, logo, os resultados que serão apresentados devem ser entendidos como a convolução entre a região em que há apenas grafeno e a região onde há grafeno sobre hBN, região onde há atuação do potencial periódico de Moiré.

Na figura 37, tem-se um espectro Raman típico medidos na amostra apresentada na figura 36. Esse espectro foi medido sem aplicação de tensão ( $0 V$ ) e os quadrados em branco ( $\square$ ) e em preto ( $\blacksquare$ ) indicam as bandas G e 2D, respectivamente. Nota-se que o pico referente ao hBN ( $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ ) não está evidente na medida devido ao *background* que dificulta a distinção entre o pico do hBN e o ruído e conforme relatado por Gorbachev *et al.*, em 2011, onde a intensidade do pico do hBN torna-se progressivamente menor com o decréscimo do número de camadas [60], uma vez que o hBN utilizado para a montagem da super-rede possuía  $3,0 \text{ nm}$  de espessura. Como as bandas G e 2D do grafeno que foram de interesse para o nosso trabalho, buscando a melhor definição do sinal utilizando a grade de 1200 linhas por milímetro.

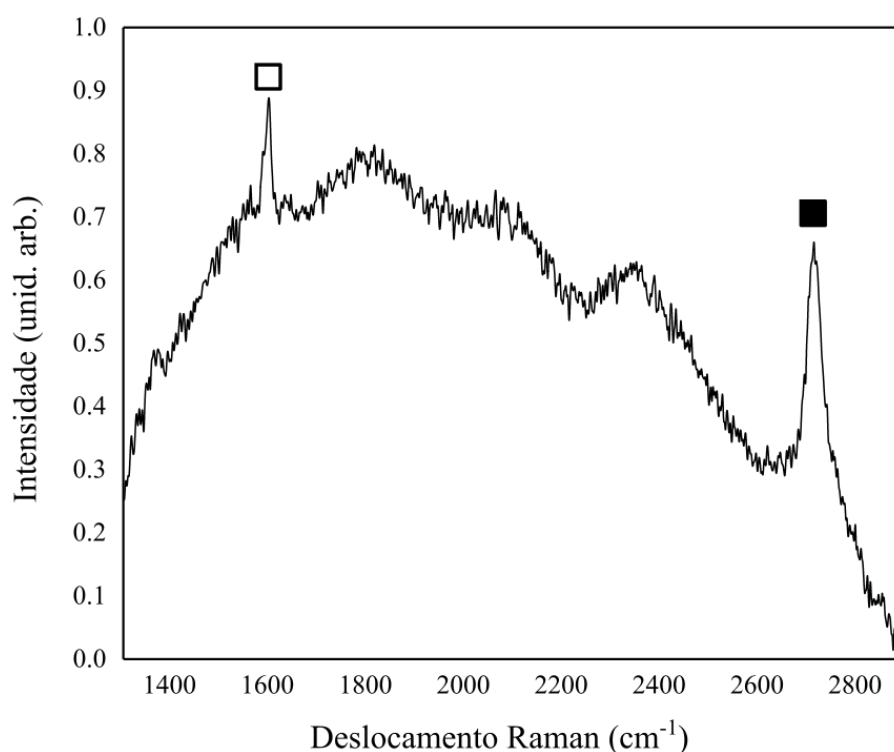


Figura 37 – **Espectro Raman típico de heteroestruturas composta por grafeno e hBN:** Verifica-se no *background* a presença da luminescência. Medida realizada no LabNS, com a linha de *laser*  $488 \text{ nm}$ , potência menor que  $2 \text{ mW}$  e objetiva de longa distância de trabalho com magnificação de  $50\times$  no Departamento de Física da UFMG.

Na figura 38, tem-se um conjunto de espectros medidos sob as mesmas condições que o espectro apresentado anteriormente, porém, para diferentes valores de tensão aplicada e que serão analisados para o nosso trabalho. Verifica-se que essas amostras apresentam no *background* uma grande luminescência.

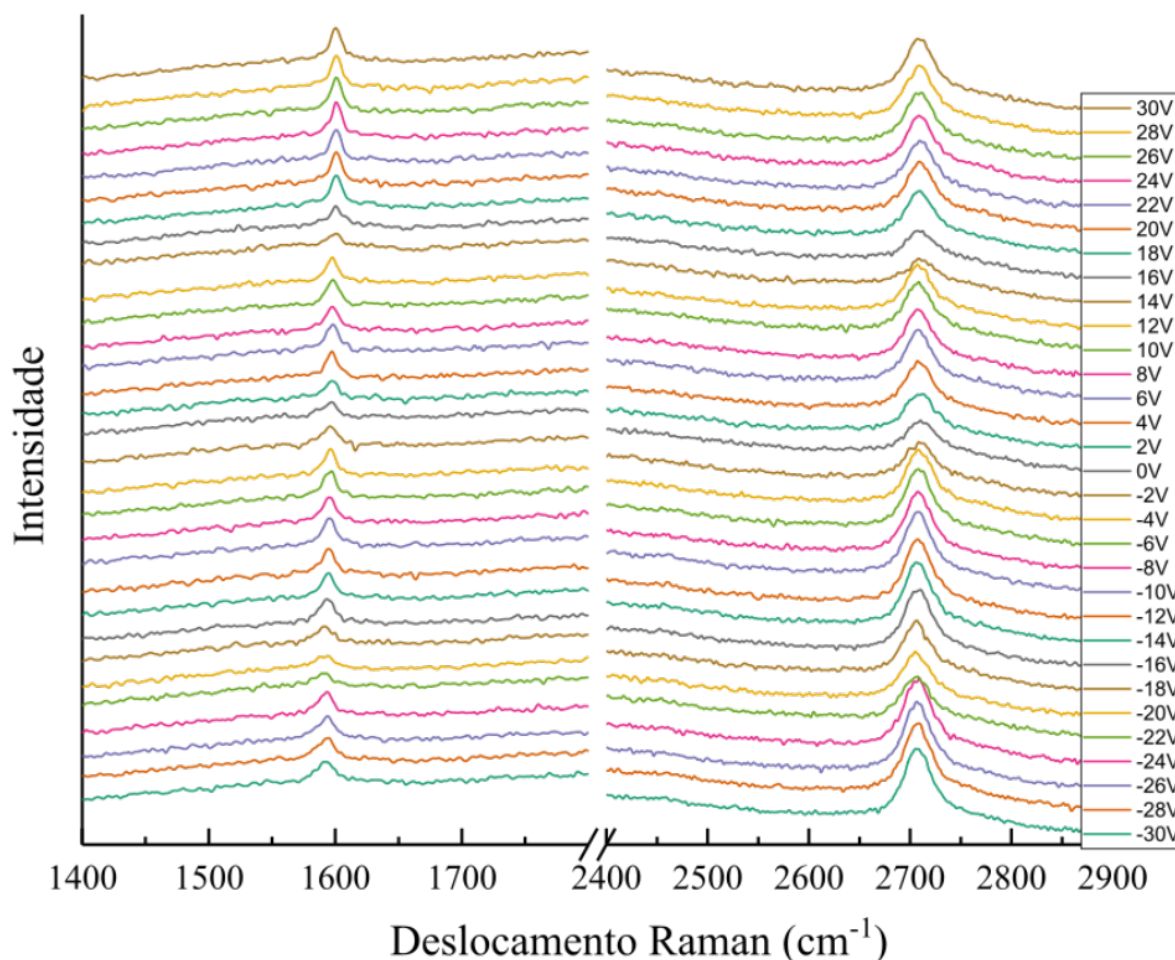


Figura 38 – **Conjunto de espectros Raman medidos com aplicação de tensão elétrica:** É mostrado todos os espectros medidos. Essas medidas foram realizadas com a linha de laser 488 nm a potência incidente menor que 2 mW. As medidas foram realizadas no LabNS do Departamento de Física da UFMG.

Provavelmente, esse *background* é devido à presença dos resíduos contaminantes, por exemplo, introduzidos no processo de preparação das heteroestruturas e do dispositivo [79], o hBN também apresenta uma luminescência tipo ao *background* [80]. Portanto, para melhor interpretação dos parâmetros, faz-se necessário o tratamento dos dados via *software* de ajuste de curvas e análise de dados experimentais (Fityk). Na figura 39 mostra-se os dados após a subtração do *background* com a linha de base e o ajuste dos picos G e 2D com uma função lorentziana cada um para a monocamada de grafeno [81]. No capítulo 1, na figura 5, tem-se em destaque as bandas G e 2D, pode-se observar que essas bandas se deslocam.

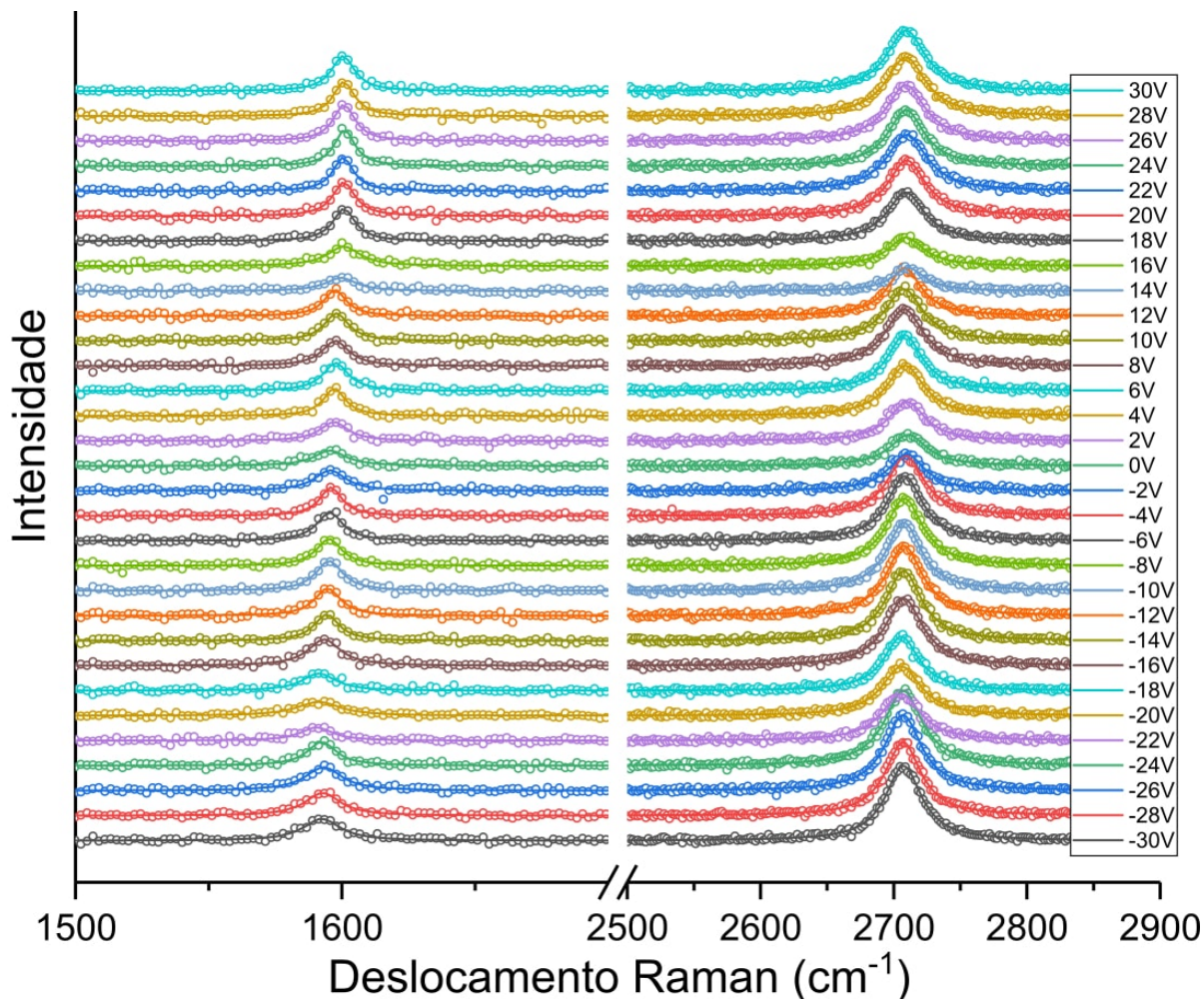


Figura 39 – **Medidas Raman com ajuste dos dados.**: É mostrado os dados obtidos no experimento após o tratamento dos dados com o Fityk. Essas medidas foram realizadas com a linha de laser 488 nm a potência incidente menor que 2 mW. Medidas realizada no LabNS do Departamento de Física da UFMG.

Conforme dito na seção 2.4, a técnica de espectroscopia Raman tem sido bastante empregada para mensurar diferentes quantidades. A banda 2D mostrou-se sensível ao alinhamento entre as redes cristalinas do grafeno sobre o hBN [62], figura 21. No trabalho realizado por Eckmann *et al.*, em 2013, chegou-se a uma relação linear entre a largura a meia altura da banda 2D (FWHM(2D)) e o comprimento de onda de Moiré ( $\lambda_M$ ), equação 4.1, para as estruturas em que o ângulo de alinhamento ( $\theta$ ) fosse entre  $0^\circ \leq \theta \leq 2^\circ$ ,

$$\text{FWHM}(2D) \simeq 5 + 2.6\lambda_M. \quad (4.1)$$

Através da equação 4.1 obtida empiricamente na referência [62], pode-se estimar de uma maneira rápida e simples o comprimento de onda do padrão de Moiré, a energia dos cones secundários de Dirac ( $E_{SDP}$ ) e o ângulo de alinhamento entre as estruturas cristalinas, que estão relacionados segundo a equação 2.8 [62].

Na figura 40, tem-se um espectro Raman medido na nossa amostra sem tensão elétrica aplicada e após o ajuste pode-se verificar que a  $FWHM(2D) = 34 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Efetuando os cálculos pela equação 4.1 encontra-se um  $\lambda_M = 11,2 \pm 0,8 \text{ nm}$  e através dos cálculos na equação 2.8 a um ângulo  $\theta = 0,8^\circ$ .

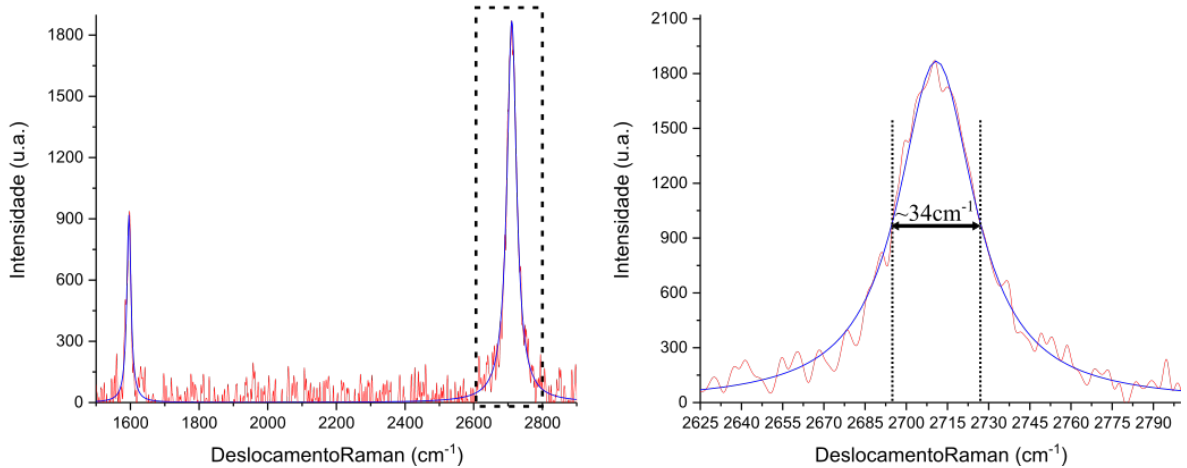


Figura 40 – **Largura do pico Raman de segunda ordem:** Na direita, tem-se o espectro Raman referente a medida de 0 V. É mostrado a FWHM do pico Raman de segunda ordem na esquerda, banda 2D. Essa medida foi realizada com a linha de *laser* 488 nm a potência incidente menor que 2 mW. Medida realizada no LabNS do Departamento de Física da UFMG.

Na figura 41 o ângulo entre a borda do grafeno e do hBN medido com o auxílio do *software* (Inkscape) é de  $30,8^\circ$ . O padrão de Moiré está no máximo de alinhamento quando o ângulo  $\theta$  entre as duas redes é nulo e no desalinhamento máximo quando o ângulo entre as redes é de  $30^\circ$  [82]. Portanto, há uma ambiguidade em relação a interpretação desse ângulo, onde, o alinhamento entre as bordas pode ser  $29,2^\circ$  se as bordas forem do mesmo tipo ou  $0,8^\circ$  se cada uma das bordas forem de tipos diferentes, por exemplo, uma sendo *armchair* em quanto a outra *zigzag*. Sabe-se que o ângulo formado entre as bordas de tipos diferentes há um acréscimo de  $30^\circ$  ou  $90^\circ$  [83] quando medidos opticamente. Porém, comparando com a  $FWHM(2D)$  conclui-se que o alinhamento entre a estrutura cristalina do grafeno e do hBN é menor que  $1^\circ$  e caso o alinhamento fosse  $29,2^\circ$ , segundo Eckmann *et al.*, a  $FWHM(2D)$  corresponderia ao valor de  $\sim 21 \text{ cm}^{-1}$ , seria como se não houvesse mais interação entre o grafeno e a camada de hBN [62].

Deste modo, através da equação 2.8, pode-se calcular o comprimento de onda do padrão de Moiré para o ângulo medido manualmente com o auxílio do *software*,  $\theta = 0,8^\circ$  como pode ser visto na figura 41, obtendo então o comprimento do padrão de Moiré no espaço real de  $\lambda_M \sim 11 \text{ nm}$ .

Com os valores do  $\lambda_M$ , calculados via  $FWHM(2D)$  e via ângulo  $\theta$  medido opticamente com o auxílio do *software*, pode-se calcular a energia dos cones secundários de Dirac

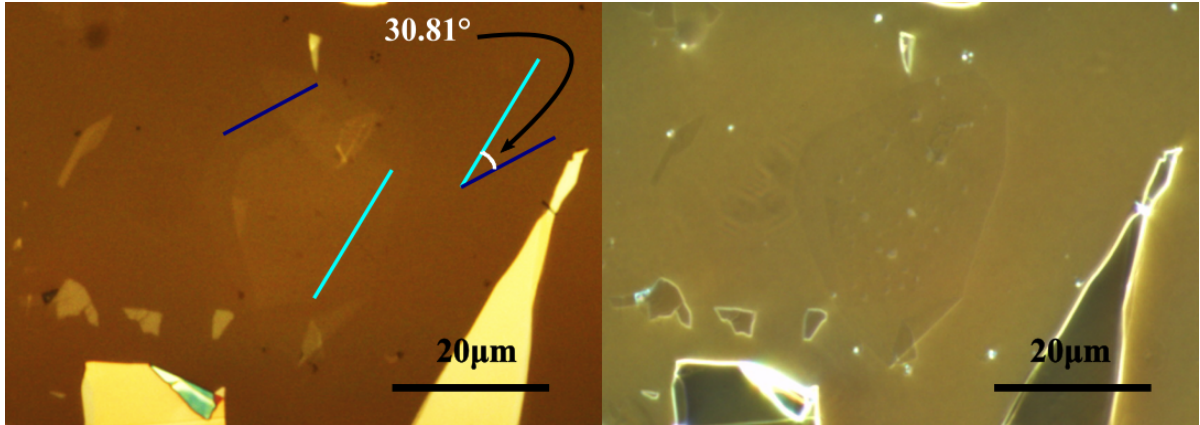


Figura 41 – **Alinhamento entre a estrutura cristalina do grafeno e do hBN:** É mostrado o alinhamento entre a borda do grafeno e do hBN. A esquerda, tem-se a imagem em campo claro e com alteração no contraste de  $\sim 50\%$  e a direita a imagem em DF. Essas imagens foram obtidas por microscopia óptica, estando magnificadas em  $150\times$ , ambas as imagens foram obtidas no Departamento de Física da UFMG.

( $E_{SDP}$ ), equação 2.8. Logo, para o  $\lambda_M = 11,2 \pm 0,8 \text{ nm}$  obtido via FWHM(2D) conclui-se que a  $E_{SDP} = 220 \pm 15 \text{ meV}$  e para o  $\lambda_M = 11 \text{ nm}$  a energia dos cones secundários será de  $E_{SDP} = 230 \text{ meV}$ . Através das equações apresentadas na seção 2.5, pode-se verificar o valor da constante capacitiva  $\alpha = (7 \pm 1) \times 10^{12} \text{ V}^{-1}\text{cm}^{-2}$  e o valor da energia de Fermi ( $E_F$ ). Devido à presença de impurezas na amostra encontra-se dopada e o ponto de neutralidade está em torno de  $V_{NP} = -2 \text{ V}$ , logo, pela equação 2.14, tem-se a energia de Fermi máxima positiva em  $V = 30 \text{ V}$  valendo  $E_F = 280 \text{ meV}$  e a máxima negativa em  $V = -30 \text{ V}$  valendo  $E_F = -262 \text{ meV}$ , verificando que a região onde foram realizadas as medidas, se houver a clonagem dos cones, os mesmos possivelmente serão indicados.

Portanto, como a medida no óptico indicou o possível alinhamento entre as estruturas cristalinas que está de acordo com a medida da FWHM(2D) então provavelmente a estrutura eletrônica do grafeno tenha sido modificada [43, 84] e através dos cálculos verifica-se que, se houve a formação da clonagem dos cones de Dirac, os mesmos estarão na região medida que foi realizada a medida. Logo, a etapa seguinte será mapear os cones de Dirac através da variação do nível de Fermi com o controle da tensão elétrica aplicada no dispositivo e com o auxílio das informações obtidas através da técnica Raman pode-se investigar o acoplamento elétron-fônon na estrutura eletrônica da super-rede apresentada.

Para facilitar a explicação dos resultados obtidos no experimento realizado, primeiramente, será apresentada a discussão existente na literatura. Na sequência, será feito o elo entre os resultados do nosso trabalho com o que já é conhecido.

Na dispersão de fônons do grafeno, tem-se anomalia de Kohn em dois pontos distintos, no ponto  $\Gamma$  e no ponto K [55]. Através da aplicação de tensão de *gate* efetua-se a dopagem do grafeno e isso modifica a superfície de Fermi removendo a anomalia de

Kohn referente ao centro da zona de Brillouin. Esse efeito pode ser observado através dos espectros Raman onde nota-se o aumento da frequência do fônon, com vetor de onda  $\vec{q} = 0$ , referente a banda G ( $\omega_G$ ) [19]. A FWHM(G) também é modificada devido a variação da energia de Fermi pode-se observar o alargamento da mesma a medida que se aproxima do ponto de neutralidade, onde, o acoplamento elétron-fônon torna-se permitido.

Em trabalhos anteriores, como nas referências [17–19], observou-se apenas um único mínimo na posição da banda G e um único máximo na FWHM(G), respectivamente, para a mesma tensão *gate* aplicada. Esses picos geralmente estão centrados em tensões elétricas próximas de 0 V, devido à dopagem provocada pela presença de impurezas ou adsorção química que estão sobre o grafeno, o que modifica o nível de Fermi movendo o ponto de Dirac para tensões maiores ou menores que 0 V, como mostra a figura 42.

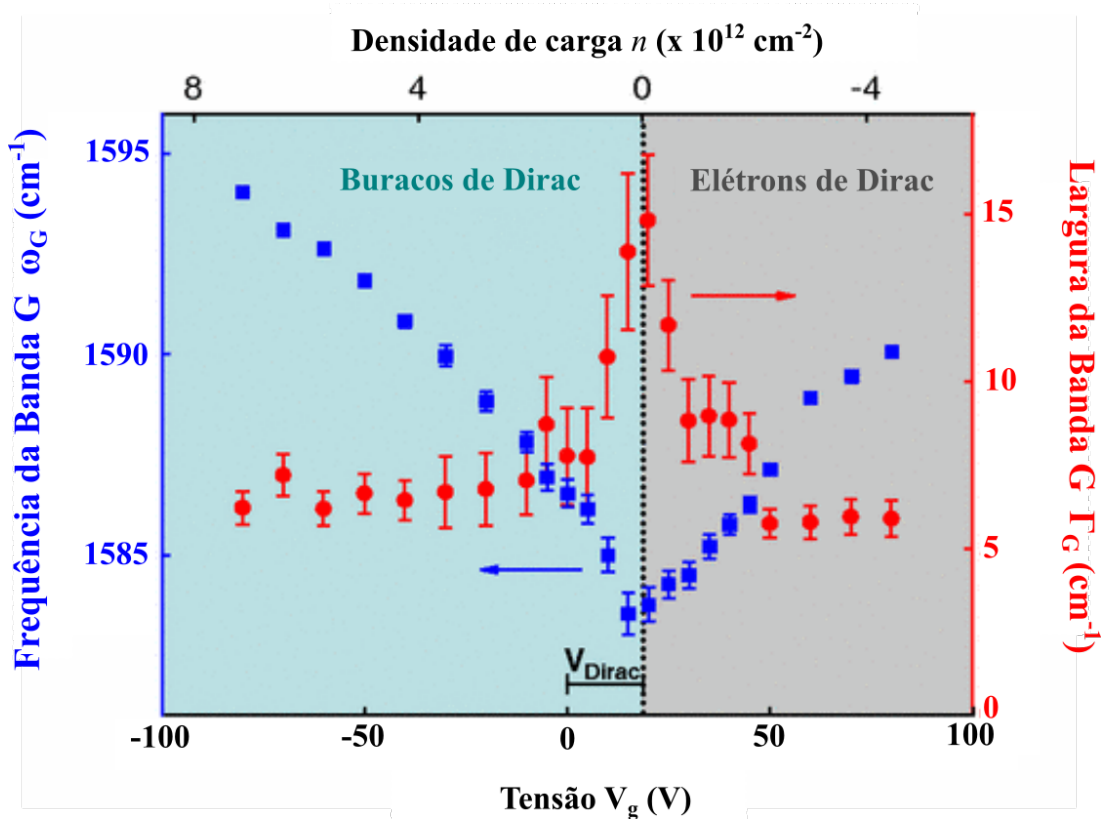


Figura 42 – Frequência e FWHM da banda G em função da tensão de *gate*: Tem-se a frequência da banda G (quadrados) e a largura da banda G (círculos) extraídos dos dados mostrados na figura 4. A linha tracejada na vertical mostra a posição aproximada do ponto de neutralidade de carga, ponto de Dirac, estimado pela simetria dos dados. O valor encontrado está em  $\sim 18$  V. Essa imagem foi retirada e adaptada da referência [17].

Então, o mínimo na  $\omega_G$  e o máximo na FWHM(G) são próximos do ponto de Dirac, podendo notar que o aumento na densidade de carga para os dois tipos de portadores implicará no aumento da frequência do modo G. Por outro lado, o aumento do número de portadores resulta na redução acentuada da largura, o que significa que o tempo de vida

do fônon é maior quanto maior a densidade de portadores. Então, quando os portadores de carga são induzidos pela aplicação da tensão de *gate*, modifica-se o nível de Fermi  $E_F$ , que para o trabalho de Yan *et al.* é dada pela equação 2.12.

Deste modo, através dos espectros Raman obtidos, apresentados na figura 39, pode-se obter informações da FWHM e o centro dos picos G e 2D do processo de ajuste. Essas informações estão mostrados nas figuras 43 e 44 para as bandas G e 2D, respectivamente. Primeiramente, será discutido o comportamento apresentado na figura 43. Verifica-se a presença de três mínimos na posição da banda G, sendo um correspondente ao ponto de neutralidade em  $-2 V$ , e outros dois em  $12 V$  e em  $-22 V$ . Ainda na mesma figura, pode-se fazer uma análise semelhante no gráfico superior em vermelho que corresponde a  $FWHM(G)$ , onde há três máximos centrados, aproximadamente, nas mesmas regiões para as tensões elétricas aplicadas citadas anteriormente. Comparando com o comportamento apresentado na figura 42, acredita-se que possivelmente esses pontos correspondem aos cones secundários de Dirac.

Os dados apresentam um comportamento de dependência entre a  $\omega_G$  e a  $FWHM(G)$  com a densidade de portadores para ambos os tipos. O comportamento linear crescente entre a frequência da banda G,  $\omega_G$ , com a tensão elétrica aplicada não era esperado, acreditava-se que seria observado um comportamento crescente, mas simétrico em torno do ponto de neutralidade. Para a  $FWHM(G)$  esperava-se um comportamento semelhante, porém, o mesmo apresentou um comportamento decrescente com a tensão.

Através da equação 2.14, pode-se calcular o valor da energia de Fermi ( $E_{SDP}$ ) para os valores de tensão aplicada onde identificou-se os possíveis cones clonados de Dirac, sendo em  $V = 12 V$  e  $V = -22 V$  com o ponto de neutralidade em, aproximadamente,  $V_{NP} = -2 V$ , sendo, respectivamente,  $186 meV$ ,  $-222 meV$ . Esses valores estão aceitavelmente próximos ao valor calculado através dos dados obtidos por espectroscopia Raman, lembrando que, o espaçamento entre as medidas dos espectros Raman com aplicação de tensão não fornecem precisão suficiente para uma melhor definição dos resultados. Porém, nota-se uma possível concordância entre os valores e a proposta de justificativa para o fato experimental observado, necessitando uma investigação mais detalhada.

No trabalho de Yan *et al.*, a banda 2D apresentou um comportamento semelhante com a tensão *gate* ao apresentado pela banda G com magnitude de  $\sim 10\%$ , figura 4, nesse trabalho as medidas foram feitas a baixa temperatura ( $12 K$ ) [17]. Porém, no trabalho de Das *et al.*, verificou-se que a posição da banda 2D aumenta com a dopagem por buracos e diminui com a dopagem por elétron [18], quando medidos com *laser* com energia na faixa do visível. Nesse trabalho, Das *et al.* acessaram energias de Fermi com valores entre  $-703 meV$  a  $811 meV$  utilizando um polímero eletrolítico. Para as faixas de energia de Fermi acessadas em nosso trabalho, as medidas de Das *et al.* não apresentaram uma variação coerente e apreciável, concordando com o que foi verificado em nosso trabalho

(figura 44). No experimento realizado para o nosso trabalho, a banda 2D apresentou um comportamento não conclusivo, variando cerca de  $5 \text{ cm}^{-1}$  na posição e  $7 \text{ cm}^{-1}$  na FWHM(2D), sem apresentar coerência com os resultados obtidos na banda G.



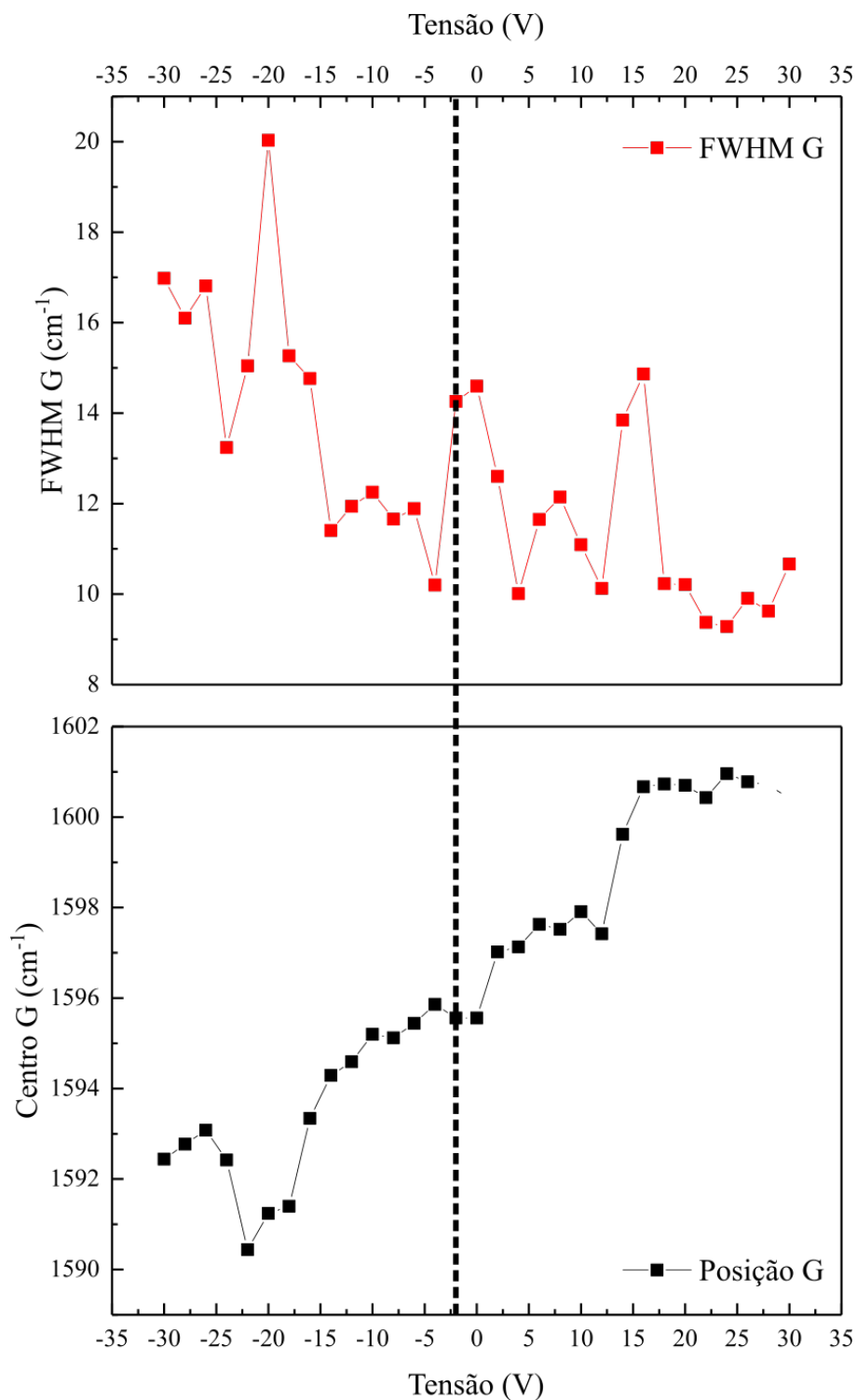


Figura 43 – Posição da banda G e FWHM(G) em função da variação de tensão elétrica: Através de um gráfico é mostrado o comportamento da banda G em função da tensão elétrica aplicada. As regiões que estão destacadas é para mostrar o comportamento inverso entre a posição e a FWHM da banda G, ou seja, quando uma diminui o valor a outra aumenta. As medidas foram realizadas no LabNS do Departamento de Física da UFMG.

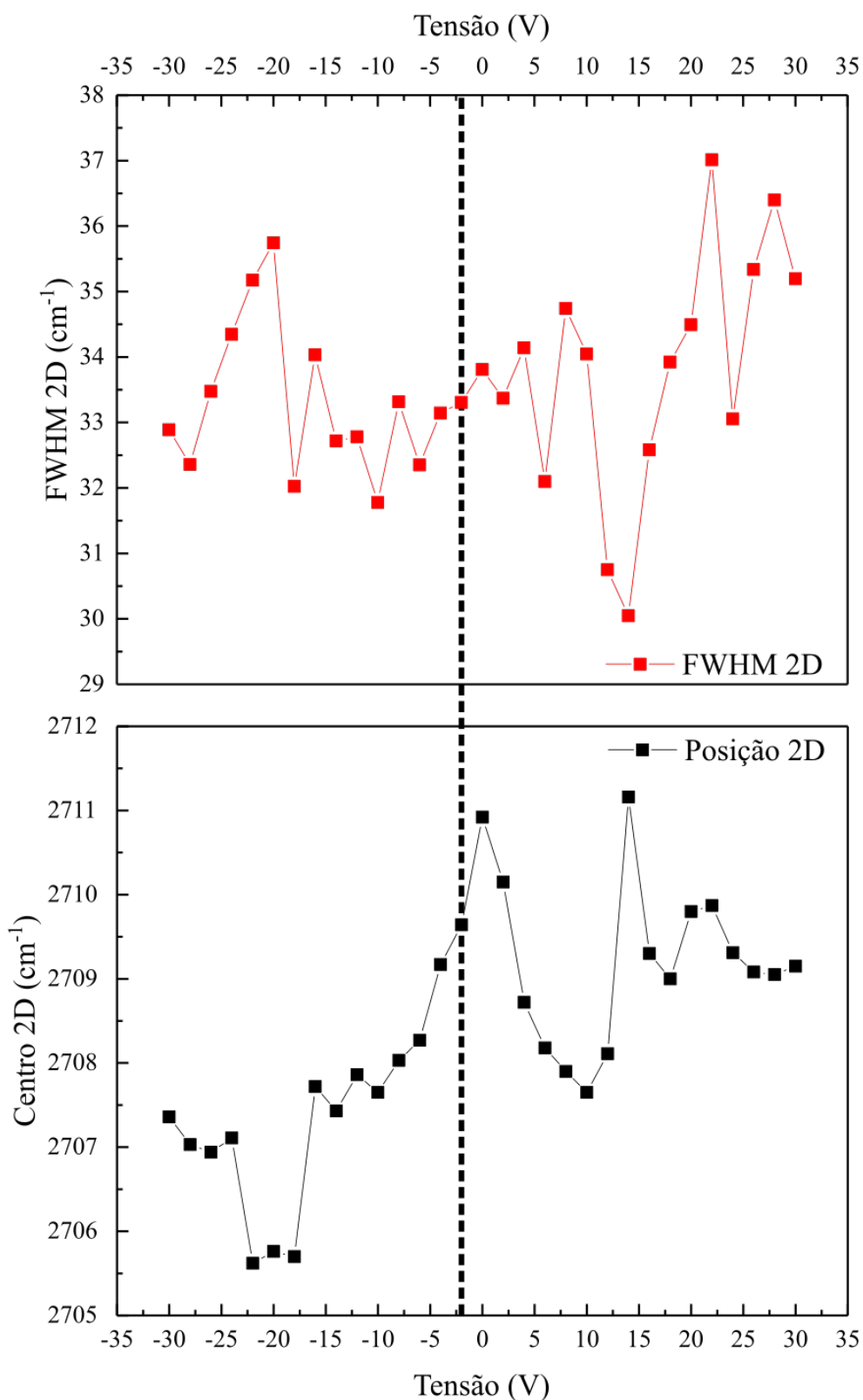


Figura 44 – **Posição da banda 2D e FWHM(2D) em função da variação de tensão elétrica:** Através de um gráfico é mostrado o comportamento da banda 2D em função da tensão elétrica aplicada. A princípio não se pode comparar o comportamento entre a FWHM e a posição da banda 2D. As medidas foram realizadas no LabNS do Departamento de Física da UFMG.

Por fim, como os espectros desse trabalho foram obtidos a cada 2 V, a precisão de nossas análises ficou reduzida. Contudo, nota-se uma concordância entre os dados referente a banda G, onde buscou-se investigar a estrutura de banda do grafeno verificando a presença dos cones secundários de Dirac via o acoplamento elétron-fônon na super-rede. Pode-se verificar que a amostra construída foi uma super-rede com o ângulo de alinhamento medido pelo óptico de  $\theta = 0,8^\circ$  que está em acordo com a FWHM(G) de  $\theta = 0,8^\circ$ , formando uma padrão de Moiré com comprimento de onda, sendo respectivamente,  $\lambda_M = 11 \text{ nm}$  e  $\lambda = 11,2 \pm 0,8 \text{ nm}$ . Logo, a energia  $E_{SDP}$  esperada via observação óptica era de  $230 \text{ meV}$  e através da largura da banda 2D foi de  $220 \pm 15 \text{ meV}$  acredita-se que, possivelmente, os cones secundários de Dirac foram observados na região dos elétrons em torno de  $186 \text{ meV}$  e na região dos buracos em torno de  $-222 \text{ meV}$ . Mesmo esperando observar os cones clonados para o mesmo valor de energia de Fermi, nota-se o valor médio deles,  $200 \text{ meV}$ , está próximo do valor esperado, uma vez que não há uma precisão no ponto de neutralidade principal.

## 5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Em síntese, no experimento realizado preparou-se uma super-rede de grafeno sobre nitreto de boro hexagonal (hBN) com ângulo de alinhamento  $\theta = 0,8^\circ$ , medido através de microscopia óptica, que foram obtidos pela técnica de clivagem micromecânica e empilhados pelo método *pick-up*. Buscou-se construir um dispositivo tipo capacitor de placas paralelas em que o grafeno seria uma das placas, o hBN o dielétrico e o eletrodo de Au que está sobre o hBN sendo a outra placa. Os contatos foram desenvolvidos por litografia de feixe de elétrons e os metais que os constituem em  $5 \text{ nm}$  de Cr e  $50 \text{ nm}$  de Au que foram evaporados termicamente sobre a super-rede. No processo de medidas utilizou-se a linha de *laser* com comprimento de onda  $488 \text{ nm}$ , potência incidente na amostra menor que  $2 \text{ mW}$  utilizando um espectrômetro Andor para captar o sinal Raman da amostra. Essas medidas foram realizadas com a dependência de tensão elétrica DC aplicada entre os contatos no dispositivo, onde o passo das medidas foi de  $2 \text{ V}$  e sendo realizadas de  $-30 \text{ V}$  até  $30 \text{ V}$ .

Com essas medidas observou-se a diminuição da frequência e o aumento da largura da banda G para três valores distintos de tensão elétrica aplicada. A proposta para justificar para tal fato experimental será ao acoplamento elétron-fônon entre os diferentes pontos de Dirac que surgem na super-rede. Através da FWHM(2D) conclui-se que o ângulo de alinhamento entre as duas redes cristalinas seria de  $0,8^\circ$ , que está de acordo com o medido no óptico e pelos cálculos, estima-se que a formação dos pontos secundários de Dirac ocorreriam para valores em energia de  $220 \pm 15 \text{ meV}$ , também estando em acordo com o valor em energia que foi obtido via opticamente,  $230 \text{ meV}$ . Nos dados medidos o comportamento da frequência e largura da banda G citados ocorreram em  $-22 \text{ V}$  e  $12 \text{ V}$  que correspondem aos valores em energia de  $186 \text{ meV}$ , e  $-222 \text{ meV}$ , sendo possivelmente, respectivamente, o ponto de Dirac que se forma na banda de condução e na banda de valência. Estima-se que o ponto de neutralidade esteja centrado em  $-2 \text{ V}$  devido às impurezas presente na interface grafeno/hBN entre outras. A banda 2D também apresentou mudança em função da aplicação de tensão elétrica na posição e largura, variando cerca de  $5 \text{ cm}^{-1}$  e  $7 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Porém o comportamento por ela apresentado necessita de mais estudos para ser melhor compreendida. Existe a possibilidade da amostra estar dopada deslocando ponto de neutralidade para  $-25 \text{ V}$  e com isso, no regime que variou-se o nível de Fermi observou-se regiões mais elevadas da estrutura eletrônica possibilitando assim a verificação do terceiro ponto de Dirac, conforme foi relatado em 2017 por Chen *et. al.* [85].

Lembrando que, os dados que foram apresentados são uma convolução das medidas

entre a região que está sujeita ao potencial periódico de Moiré com a região que não está sujeita ao mesmo potencial, possuindo apenas grafeno. Sendo necessário modificações no dispositivo para melhor interpretação e conclusão dos resultados. Para melhor compreender o fenômeno da clonagem dos cones de Dirac através do controle de tensão e monitoramento por espectroscopia Raman, serão necessárias algumas modificações nos processos, desde a preparação das amostras até as medidas e interpretação dos dados.

Quanto à preparação das amostras, deve-se produzir novas amostras com diferentes ângulos, porém com alinhamentos próximos de  $0^\circ$  e mais limpas, evitando assim a dopagem por impurezas. Efetuar a litografia dos contatos por feixe de elétrons, se caso houver a presença de bolhas, de modo a contornar as bolhas evitando assim a polarização das moléculas presentes nas impurezas. Além disso, deve-se efetuar a troca do substrato utilizado, a fim de diminuir os efeitos de rugosidade que talvez possa existir no grafeno, apesar do esperado ser que a interação grafeno-hBN seja mais forte que grafeno-substrato.

No processo de medida das amostras é necessário repetir esse procedimento de medidas de espectroscopia Raman com controle de tensão aplicada, mas com o intervalo entre cada medida menor para se obter melhor resolução da posição da frequência mínima e da largura máxima da banda G. Desta forma, pode-se determinar com maior precisão a localização do cone central e dos cones clonados em função da tensão aplicada. Através disso, localiza-se a  $V_{NP}$  e conseqüentemente o número de portadores. Construir um dispositivo que permita a obtenção dos espectros Raman apenas na região onde exista o padrão de Moiré.

Outras técnicas de medidas deverão ser exploradas como, por exemplo, medidas de capacitância ou transporte elétrico combinadas com as medidas Raman para melhorar a caracterização do dispositivo produzido, com a finalidade de determinar e confirmar de modo mais preciso a espessura do hBN, implicando na verificação do valor da constante capacitiva,  $\alpha$ . Também podem ser feitas, medidas de transporte para confirmação da densidade de portadores e, com isso, os pontos de neutralidade. Caso haja necessidade, cálculos podem ser produzidos para o melhor entendimento dos resultados que podem ser obtidos nessas medidas.

Por fim, durante o doutorado, após compreender o fenômeno do acoplamento elétron-fônon nos cones clonados de Dirac, através da remoção da anomalia de Kohn presente no centro da zona de Brillouin sendo observado pela mudança na frequência da banda G e investigar o processo o comportamento apresentado pela 2D, pretendo estudar novas heteroestruturas compostas por grafeno e outros materiais bidimensionais, como por exemplo, TMDs.

## Referências

- [1] Schwierz, Frank: *Graphene transistors*. Nature Nanotechnology, 5:487–496, 2010. Citado na página 17.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov D. Jiang Y. Zhang S. V. Dubonos I. V. Grigorieva A. A. Firsov: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 306:666–669, 2004. Citado 5 vezes nas páginas 17, 24, 41, 42 e 44.
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov D. Jiang M.I. Katsnelson I.V. Grigorieva S.V. Dubonos A.A. Firsov: *Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene*. Nature, 438:197–200, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 17, 30, 41 e 42.
- [4] K. S. Novoselov, V. I. Fal’ko, L. Colombo P. R. Gellert M. G. Schwab K. Kim: *A roadmap for graphene*. Nature, 490:192–200, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 25.
- [5] Avouris, Phaedon: *Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices*. Nano Letters, 10:4285–4294, 2010. Citado na página 17.
- [6] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus M.S. Dresselhaus: *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 473:51–87, 2009. Citado 6 vezes nas páginas 17, 35, 36, 37, 38 e 45.
- [7] Novoselov, K. S.: *Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland*. Rev. Mod. Phys., 83:837–849, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 17, 24, 44 e 45.
- [8] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin T. J. Booth V. V. Khotkevich S. V. Morozov e A. K. Geim: *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 102:10451–10453, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 17, 24, 44 e 45.
- [9] A. K. Geim, I. V. Grigorieva: *Van der Waals heterostructures*. Nature, 499:419–425, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- [10] Pere Miró, Martha Audiffred, Thomas Heine: *An atlas of two-dimensional materials*. Chem. Soc. Rev., 43:6537–6554, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 18, 25 e 31.
- [11] Amir Pakdel, Yoshio Bandoa, Dmitri Golberg: *Nano boron nitride flatland*. Chem. Soc. Rev., 43:934–959, 2014. Citado na página 18.
- [12] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric C. Lee L. Wang S. Sorgenfrei K. Watanabe T. Taniguchi P. Kim K. L. Shepard J. Hone: *Boron nitride substrates for high-quality*

- graphene electronics*. Nature Nanotechnology, 5:722–726, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 18, 25 e 47.
- [13] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Hisao Kanda: *Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal*. Nature Materials, 3:404–409, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 31.
- [14] G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil: *Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor*. Nature Photonics, 10:262–266, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 18, 25 e 31.
- [15] L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, G. L. Yu D. C. Elias R. Jalil A. A. Patel A. Mishchenko A. S. Mayorov C. R. Woods J. R. Wallbank M. Mucha Kruczynski B. A. Piot M. Potemski I. V. Grigorieva K. S. Novoselov F. Guinea V. I. Fal’ko A. K. Geim: *Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices*. Nature, 497:594–597, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [16] J. R. Wallbank, A. A. Patel, M. Mucha Kruczyński A. K. Geim V. I. Fal’ko: *Generic miniband structure of graphene on a hexagonal substrate*. Phys. Rev. B, 87:245408, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [17] Jun Yan, Yuanbo Zhang, Philip Kim Aron Pinczuk: *Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene*. Physical Review Letters, 98:166802, 2007. Citado 5 vezes nas páginas 20, 21, 37, 62 e 63.
- [18] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty S. Piscanec S. K. Saha U. V. Waghmare K. S. Novoselov H. R. Krishnamurthy A. K. Geim A. C. Ferrari A. K. Sood: *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nanute nanotechnology, 3:210–215, 2008. Citado 6 vezes nas páginas 20, 35, 37, 39, 62 e 63.
- [19] Simone Pisana, Michele Lazzeri, Cinzia Casiraghi Kostya S. Novoselov A. K. Geim Andrea C. Ferrari Francesco Mauri: *Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene*. Nature materials, 6:198–201, 2007. Citado 5 vezes nas páginas 20, 35, 37, 38 e 62.
- [20] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov A. K. Geim A. C. Ferrari: *Raman fingerprint of charged impurities in graphene*. Appl. Phys. Lett., 91:233108, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 35.
- [21] Casiraghi, C.: *Doping dependence of the Raman peaks intensity of graphene close to the Dirac point*. Phys. Rev. B, 80:233407, 2009. Citado na página 20.

- [22] Kanokporn Chattrakun, Shengqiang Huang, Kenji Watanabe Takashi Taniguchi Arvinder Sandhu Brian J. LeRoy: *Gate dependent Raman spectroscopy of graphene on hexagonal boron nitride*. Journal of Physics: Condensed Matter, 25:505304, 2013. Citado na página 20.
- [23] Wallace, P. R.: *The Band Theory of Graphite*. Physical Rev., 71:622–634, 1947. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 29.
- [24] A. Lipp, K. A. Schwetz, K. Hunold: *Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications*. European Ceramic Society, 5:3–9, 1989. Citado na página 25.
- [25] A. Zunger, A. Katzir, A. Halperin: *Optical properties of hexagonal Boron Nitride*. Physical Review B, 13:5560–5573, 1976. Citado na página 25.
- [26] Xu Cui, Gwan-Hyoung Lee, Young Duck Kim Ghidewon Arefe Pinshane Y. Huang Chul Ho Lee Daniel A. Chenet Xian Zhang LeiWang Fan Ye Filippo Pizzocchero Bjarke S. Jessen Kenji Watanabe Takashi Taniguchi David A. Muller Tony Low Philip Kim James Hone: *Multi-terminal transport measurements of MoS<sub>2</sub> using a van der Waals heterostructure device platform*. Nature Nanotechnology, 10:534–540, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- [27] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres K. S. Novoselov A. K. Geim: *The electronic properties of graphene*. Reviews of modern physics, 81:109–162, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 27, 29 e 30.
- [28] A. K. Geim, K. S. Novoselov: *The rise of graphene*. Nature materials, 6:183–191, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 29.
- [29] Datta, Supriyo: *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 1ª edição, 2005, ISBN 9780521631457. Citado na página 27.
- [30] Marvin L. Cohen, Steven G. Louie: *Fundamentals of Condensend Matter Physics*. Cambridge University Press, 1ª edição, 2016, ISBN 9780521513319. Citado na página 28.
- [31] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen P. Ordejo ´n: *Tight-binding description of graphene*. Physical Review B, 66:035412, 2002. Citado na página 29.
- [32] R. Saito, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial Colege Press, 1ª edição, 1998, ISBN 9781860942235. Citado na página 29.
- [33] Zande, Arend van der: *The structure and mechanics of atomically-thin graphene membranes*. Tese de Doutorado, Cornell University, Ithaca, 2011. Citado na página 29.



- [34] Barcelos, Ingrid David: *Estudo das propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas com materiais bidimensionais*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- [35] Pease, R. S.: *An X-ray study of boron nitride*. Acta Crystallographica, 5:356–361, 1952. Citado na página 30.
- [36] R. M. Ribeiro, N. M. R. Peres: *Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description*. Physical Review B, 83:235312, 2011. Citado na página 31.
- [37] Gang Shi, Yuranan Hanlumuag, Zheng Liu Yongji Gong Weilu Gao Bo Li Junichiro Kono Jun Lou Robert Vajtai Pradeep Sharma Pulickel M. Ajayan: *Boron Nitride–Graphene Nanocapacitor and the Origins of Anomalous Size-Dependent Increase of Capacitance*. Nano Letters, 14:1739–1744, 2014. Citado na página 31.
- [38] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil B. D. Belle F. Schedin A. Mishchenko T. Georgiou M. I. Katsnelson L. Eaves S. V. Morozov N. M. R. Peres J. Leist A. K. Geim K. S. Novoselov L. A. Ponomarenko: *Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures*. Science, 335:947–950, 2012. Citado na página 31.
- [39] B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller M. Alouani: *Huge Excitonic Effects in Layered Hexagonal Boron Nitride*. Physical Review Letters, 96:026402, 2006. Citado na página 31.
- [40] Jiamin Xue, Javier Sanchez-Yamagishi, Danny Bulmash Philippe Jacquod Aparna Deshpande K.Watanabe T. Taniguchi Pablo Jarillo Herrero Brian J. LeRoy: *Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride*. Nature Materials, 10:282–285, 2011. Citado na página 32.
- [41] C. R. Woods, L. Britnell, A. Eckmann R. S. Ma J. C. Lu H. M. Guo X. Lin G. L. Yu Y. Cao R. V. Gorbachev A. V. Kretinin J. Park L. A. Ponomarenko M. I. Katsnelson Yu. N. Gornostyrev K.Watanabe T. Taniguchi C. Casiraghi H J. Gao A. K. Geim K. S. Novoselov: *Commensurate–incommensurate transition in graphene on hexagonal boron nitride*. Nature Physics, 10:451–456, 2014. Citado na página 32.
- [42] Gianluca Giovannetti, Petr A. Khomyakov, Geert Brocks Paul J. Kelly Jeroen van den Brink: *Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations*. Physics Review B, 76:073103, 2007. Citado na página 32.
- [43] Matthew Yankowitz, Jiamin Xue, Daniel Cormode Javier D. Sanchez Yamagishi K.Watanabe T. Taniguchi Pablo Jarillo Herrero Philippe Jacquod Brian J. LeRoy:

- Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride.* Nature Physics, 8:382–386, 2012. Citado 6 vezes nas páginas 33, 34, 35, 42, 43 e 61.
- [44] Coimbra, Amanda Olinda Oliveira: *Estudo de Grafeno Mono e Bi-camada sob Deformação Uniaxial por Espalhamento Raman Ressonante.* Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo horizonte, 2013. Citado na página 35.
- [45] Andrea C. Ferrari, Denis M. Basko: *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.* Nature Nanotechnology, 8:235–246, 2013. Citado na página 35.
- [46] Chunxiao Cong, Ting Yu, Kentaro Sato Jingzhi Shang Riichiro Saito Gene F. Dresselhaus Mildred S. Dresselhaus: *Raman Characterization of ABA- and ABC-Stacked Trilayer Graphene.* ACSNano, 5:8760–8768, 2011. Citado na página 35.
- [47] G.S.N. Eliel, M.V.O. Moutinho, A.C. Gadelha A. Righi L.C. Campos H.B. Ribeiro Po Wen Chiu K. Watanabe T. Taniguchi P. Puech M. Paillet T. Michel P. Venezuela M.A. Pimenta: *Intralayer and interlayer electron–phonon interactions in twisted graphene heterostructures.* Nature Communications, 9:1221, 2018. Citado na página 35.
- [48] Jessica Campos-Delgado, Luiz G. Cançado, Carlos A. Achete Ado Jorio Jean Pierre Raskin: *Raman scattering study of the phonon dispersion in twisted bilayer graphene.* Nano Research, 6:269–274, 2013. Citado na página 35.
- [49] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair A. Bonetti G. Savini R. Jalil N. Bonini D. M. Basko C. Galotis: *Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation.* Physical Review B, 79:205433, 2009. Citado na página 35.
- [50] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci C. Casiraghi M. Lazzeri F. Mauri S. Piscanec D. Jiang K. S. Novoselov S. Roth A. K. Geim: *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers.* Physics Review Letters, 97:187401, 2006. Citado na página 36.
- [51] Michele Lazzeri, Claudio Attaccalite, Ludger Wirtz Francesco Mauri: *Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite.* Physical Review B, 78:081406, 2008. Citado na página 36.
- [52] Moreira, Leandro Malard: *Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions.* Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 36, 37 e 45.
- [53] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito A. Jorio: *Raman spectroscopy of carbon nanotubes.* Physics Reports, 409:47–99, 2005. Citado na página 37.

- [54] Philip L. Taylor, Olle Heinonen: *A quantum approach to condensed matter physics*. Cambridge University Press, 1ª edição, 2002, ISBN 9780511998782. Citado na página 37.
- [55] S. Piscanec, A. C. Ferrari, M. Lazzeri F. Mauri J. Robertson: *Kohn Anomalies and Electron-Phonon Coupling in Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 93:185503, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 37, 38 e 61.
- [56] Michele Lazzeri, Francesco Mauri: *Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer*. Physical Review Letters, 97:266407, 2006. Citado na página 38.
- [57] S. Reich, A. C. Ferrari, R. Arenal A. Loiseau I. Bello J. Robertson: *Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride*. Physical Review B, 71:205201, 2005. Citado na página 39.
- [58] R. J. Nemanich, S. A. Solin, Richard M. Martin: *Light scattering study of boron nitride microcrystals*. Physical Review B, 23:6348–6356, 1981. Citado na página 39.
- [59] R. Geick, C. H. Perry, G. Rupprecht: *Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride*. Physical Review, 146:543–547, 1966. Citado na página 39.
- [60] Roman V. Gorbachev, Ibtisam Riaz, Rahul R. Nair Rashid Jalil Liam Britnell Branson D. Belle Ernie W. Hill Kostya S. Novoselov Kenji Watanabe Takashi Taniguchi Andre K. Geim Peter Blake: *Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures*. Small, 7:465–468, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 39, 40, 47 e 57.
- [61] Li Song, Lijie Ci, Hao Lu Pavel B. Sorokin Chuanhong Jin Jie Ni Alexander G. Kvashnin Dmitry G. Kvashnin Jun Lou Boris I. Yakobson Pulickel M. Ajayan: *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers*. Nano Letters, 10:3209–3215, 2010. Citado na página 39.
- [62] Axel Eckmann, Jaesung Park, Huafeng Yang Daniel Elias Alexander S. Mayorov Geliang Yu Rashid Jalil Kostya S. Novoselov Roman V. Gorbachev Michele Lazzeri Andre K. Geim Cinzia Casiraghi: *Raman Fingerprint of Aligned Graphene/h-BN Superlattices*. Nano Letters, 13:5242–5246, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 40, 41, 59 e 60.
- [63] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer Philip Kim: *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature, 438:201–204, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 41, 42 e 54.
- [64] Griffiths, David J.: *Introduction To Electrodynamics*. Pearson Education, 4ª edição, 2012, ISBN 9780321856562. Citado na página 41.

- [65] Ki Kang Kim, Allen Hsu, Xiaoting Jia Soo Min Kim Yumeng Shi Mildred Dresselhaus Tomas Palacios Jing Kong: *Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Film as a Dielectric Layer for Graphene Devices*. ACS Nano, 6:8583–8590, 2012. Citado na página 42.
- [66] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin: *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 33ª edição, 1976, ISBN 9780030839931. Citado na página 42.
- [67] Elias, Daniel Cunha: *Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de grafeno hidrogenado*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. Citado na página 45.
- [68] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto K. S. Novoselov D. Jiang R. Yang T. J. Booth A. K. Geim: *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, 91:063124, 2007. Citado na página 45.
- [69] Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim H. M. Fan T. Yu Y. H. Wu Y. P. Feng Z. X. Shen: *Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy*. Nano Letters, 7:2758–2763, 2007. Citado na página 45.
- [70] Dheeraj Golla, Kanokporn Chattrakun, Kenji Watanabe Takashi Taniguchi Brian J. LeRoy Arvinder Sandhu: *Optical thickness determination of hexagonal boron nitride flakes*. Applied Physics Letters, 102:161906, 2013. Citado na página 47.
- [71] Grégory F. Schneider, Victor E. Calado, Henny Zandbergen Lieven M. K. Vandersypen Cees Dekker: *Wedging Transfer of Nanostructures*. Nano Letters, 10:1912–1916, 2010. Citado na página 47.
- [72] Andres Castellanos-Gomez, Michele Buscema, Rianda Molenaar Vibhor Singh Laurens Janssen Herre S J van der Zant Gary A Steele: *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*. 2D Materials, 1:011002, 2014. Citado na página 47.
- [73] P. J. Zomer, M. H. D. Guimarães, J. C. Brant N. Tombros B. J. van Wees: *Fast pick up technique for high quality heterostructures of bilayer graphene and hexagonal boron nitride*. Applied Physics Letters, 105:013101, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.
- [74] Filippo Pizzocchero, Lene Gammelgaard, Bjarke S. Jessen José M. Caridad Lei Wang James Hone Peter Bøggild Timothy J. Booth: *The hot pick-up technique for batch assembly of van der Waals heterostructures*. Nature Communications, 7:11894, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.

- [75] D. G. Purdie, N. M. Pugno, T. Taniguchi K. Watanabe A. C. Ferrari A. Lombardo: *Cleaning Interfaces in Layered Materials Heterostructures*. ArXiv e-prints: 1803.00912, mar 2018. Citado na página 49.
- [76] S. J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil S. Romani L. Britnell D. C. Elias K. S. Novoselov L. A. Ponomarenko A. K. Geim R. Gorbachev: *Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices*. Nature Materials, 11:764–767, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 50, 51 e 79.
- [77] MicroChem Corp.: *NANO<sup>TM</sup>PMMA and Copolymer*, 2001. [http://microchem.com/pdf/PMMA\\_Data\\_Sheet.pdf](http://microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf). Citado na página 53.
- [78] Mustafa Muhammad, Steven C. Buswell, Steven K. Dew Maria Stepanova: *Nanopatterning of PMMA on insulating surfaces with various anticharging schemes using 30 keV electron beam lithography*. Journal of Vacuum Science , Technology B, 29:06F304–1–06F304–6, 2011. Citado na página 54.
- [79] Andrei G. F. Garcia, Michael Neumann, François Amet James R. Williams K. Watanabe T. Taniguchi David Goldhaber Gordons: *Effective Cleaning of Hexagonal Boron Nitride for Graphene Devices*. Nano Letters, 12:4449–4454, 2012. Citado na página 58.
- [80] M. Koperski, K. Nogajewski, M. Potemski: *Single photon emitters in boron nitride: More than a supplementary material*. Optics Communications, 411:158–165, 2018. Citado na página 58.
- [81] L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias J. C. Brant F. Plentz E. S. Alves A. H. Castro Neto M. A. Pimenta: *Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering*. Phys. Rev. B, 76:201401, 2007. Citado na página 58.
- [82] Wang, Lei, James Hone e Cory. R. Dean: *Graphene–BN Heterostructures*, página 219–237. Cambridge University Press, 2017. Citado na página 60.
- [83] YuMeng You, ZhenHua Ni, Ting Yu ZeXiang Shen: *Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, 93:163112, 2008. Citado na página 60.
- [84] G. X. Ni, H.Wang, J. S.Wu Z. Fei M. D. Goldflam F. Keilmann B. Özyilmaz A. H. Castro Neto X. M. Xie M. M. Fogler D. N. Basov: *Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy*. Nature Materials, 14:1217–1222, 2015. Citado na página 61.
- [85] Guorui Chen, Mengqiao Sui, Duoming Wang Shuopei Wang Jeil Jung Pilkyung Moon Guangyu Zhang Yuanbo Zhang: *Emergence of Tertiary Dirac Points in Graphene Moiré Superlattices*. Nano Letters, 17:3576–3581, 2017. Citado na página 68.

- 
- [86] Dongfei Li, Da Zhan, Jiaxu Yan Chenglin Sun Zuowei Li Zhenhua Ni Lei Liu Zexiang Shen: *Thickness and stacking geometry effects on high frequency overtone and combination Raman modes of graphene*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44:86–91, 2012. Citado na página 82.

## APÊNDICE A – Outros Trabalhos

Durante o mestrado, além do trabalho apresentado ao longo da dissertação, outros dois projetos foram executados. Esses projetos, também se baseavam em heteroestruturas de grafeno e hBN, ou seja, o processo de preparação das amostras que foi apresentado no capítulo 3 são semelhantes.

No primeiro projeto, o foco era investigar qual tipo de contaminação e em qual parte do processo de fabricação essa contaminação poderia estar ocorrendo e como poderia ser evitada ou até mesmo eliminada. A ideia era investigar utilizando espectroscopia Raman para identificar a contaminação e com isso criar-se uma rotina para verificação da qualidade das heteroestrutura produzidas. Inicialmente, buscava-se por algum sinal Raman nos espectros medidos, identificar os parâmetros desse sinal e através do mapa Raman verificar os locais que estariam contaminados. Esperava-se no espectro Raman um pico em alta frequência, já que havia na literatura o trabalho de Haigh *et al.* de 2012, referência [76], que essas bolhas seriam compostas por hidrocarbonetos.

Foram produzidas e analisadas cinco heteroestruturas de grafeno sobre hBN uma delas o grafeno era encapsulado por nitreto de boro hexagonal (hBN). Após construídas as amostras, pelo método *pick-up*, e identificada a presença de bolhas por microscopia óptica, mapas Raman eram feitos e os espectros de diferentes regiões eram analisados. Buscava-se por alguma semelhança nos espectros extraídos dos mapas entre as regiões que apresentavam ou não as bolhas.

Os mapas foram realizados no WiTec na lente com magnificação de  $100\times$  e nas três linhas de lasers disponíveis, sendo elas,  $488\text{ nm}$ ,  $561\text{ nm}$  e  $633\text{ nm}$ , a resolução dos mapas variavam entre  $0,5 \times 0,5\ \mu\text{m}$  a  $1,2 \times 1,2\ \mu\text{m}$ . Entre as medidas dos mapas fazia-se *annealing* a fim de que as bolhas aglomerassem, porém nem sempre esse objetivo era alcançado.

Acredita-se que essas contaminações sejam oriundas da fita utilizada no processo de esfoliação, já que, a mesma deixa bastante resíduo sobre o substrato e também em alguns flocos. Porém, no estudo realizado para verificar se havia alguma semelhança entre o espectro das amostras medidas nas regiões onde haviam bolhas com o espectro da cola medido e nenhuma semelhança foi identificada num primeiro estudo.

Na figura 45, pode-se observar a imagem obtida através de microscopia óptica com aumento de  $100\times$ . Nessa imagem, pode-se observar a cola presente sobre o substrato  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  e também sobre a amostra formada por poucas camadas de grafeno.

Na figura 46, tem-se as medidas realizadas nas regiões marcadas com cruz na figura

45, onde, em cada espectro está marcado por seu respectivo local de medida. Nota-se nessa figura na parte indicada como (a) os espectros medidos sem zoom, no primeiro espectro (indicado pela cruz vermelha) pode-se observar a presença de alguns picos em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  que não estão evidente nos outros dois. Na parte (b), tem-se um aumento para verificação da presença do pico na região analisada.

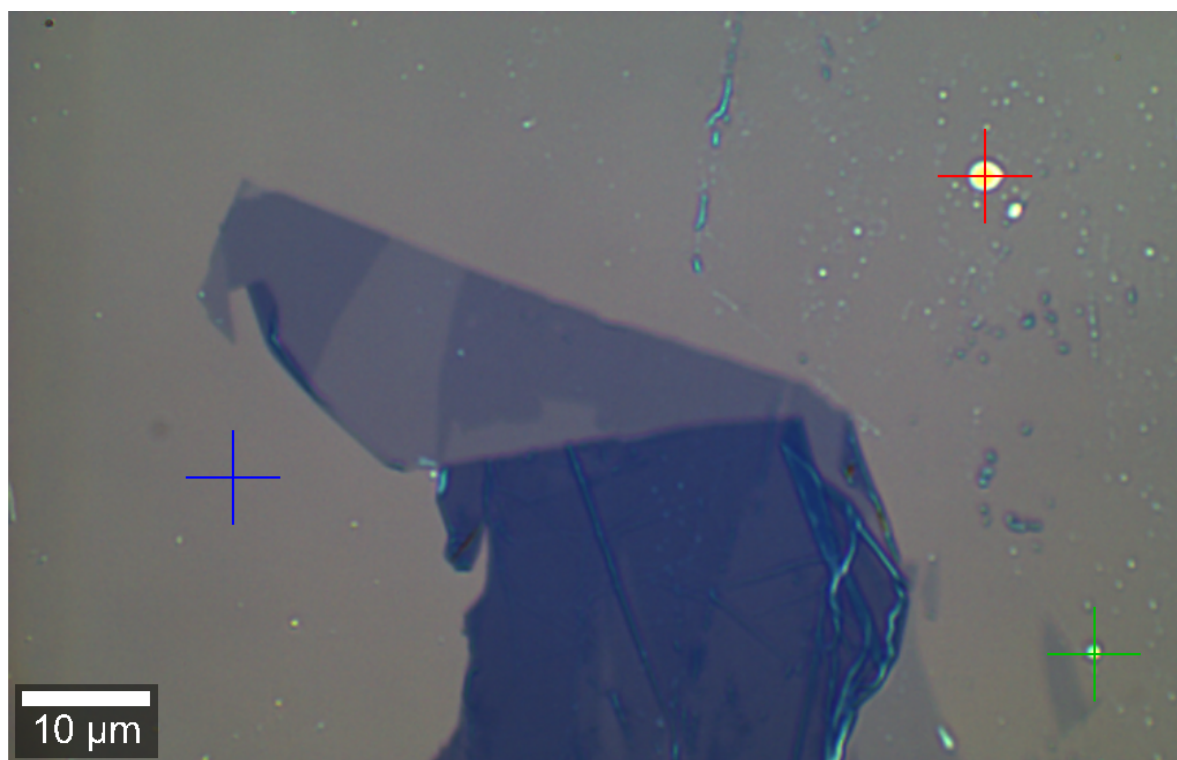


Figura 45 – **Imagem da amostra com cola:** É mostrado a presença de cola oriunda da fita sobre o substrato e também sobre a amostra. A cruz vermelha está sobre um pedaço de cola, assim como a verde, porém nota-se que a quantidade de cola são distintas. Na cruz azul, aparentemente, tem-se uma região limpa. Foram medidos espectros dessas regiões, que estão exibidos na figura 46. Essa imagem foi obtida através de microscopia óptica no WiTec, com aumento de  $100\times$  no Departamento de Física da UFMG.

Esse sinal mostrado em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  e outros indícios, como a presença de uma luminescência, que surgiram ao longo das medidas foram investigados, porém, nenhum dos resultados obtidos foram conclusivos e afirmativos, necessitando de investigações mais criteriosas, detalhadas e possivelmente de alguma outra técnica de espectroscopia para comparação de resultados, como por exemplo, infravermelho.

Durante as buscas pelo sinal da contaminação, encontrou-se um pico intenso em torno de  $4300\text{ cm}^{-1}$ , tentou-se investigar a influência do alinhamento da heteroestrutura sobre esse pico. Foi realizado mapa Raman no WiTec na linha de *laser*  $488\text{ nm}$  e  $532\text{ nm}$  com a objetiva de  $100\times$  e em seguida em todas as cinco heteroestruturas, no  $633\text{ nm}$  não se notava a presença do pico.



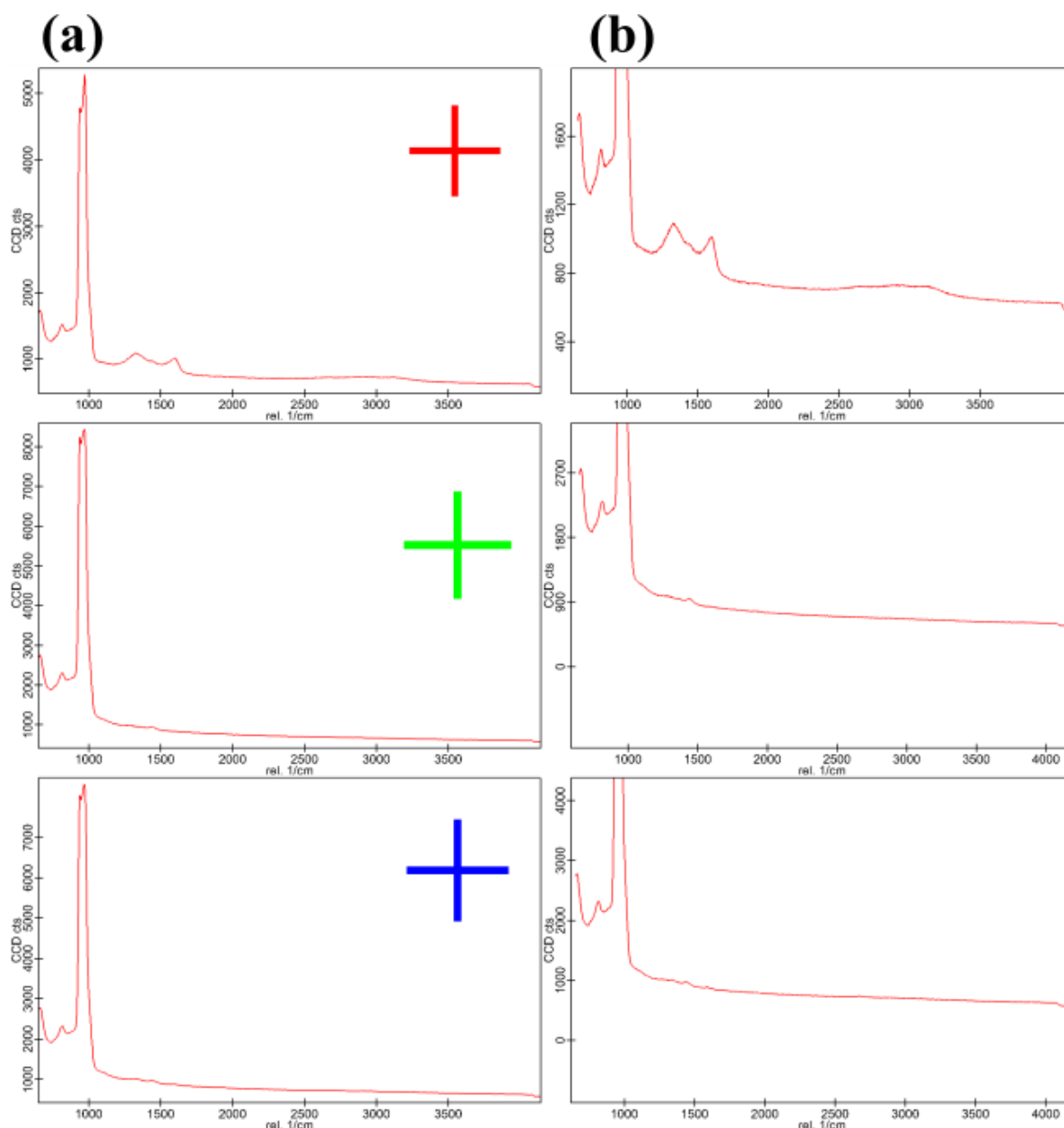


Figura 46 – **Espectros Raman medidos em diferentes regiões para identificação da cola:** Tem-se os espectros medidos nas regiões marcadas na figura 45. Na parte (a), tem-se três espectros na seguinte ordem, em primeiro o espectro medido em cima do pedaço de cola (cruz vermelha), o segundo medido na região que havia um pedaço de cola menor (cruz verde) e o terceiro espectro referente a região onde aparentemente não havia cola (cruz azul). Na parte (b), tem-se na mesma ordem, porém o aumento da região a fim de se destacar os picos presentes na região em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Essas medidas foram realizadas no WiTec com a linha de laser  $532\text{ nm}$  utilizando a objetiva de  $100\times$  no Departamento de Física na UFMG.

Há na literatura a informação de que esse pico de alta frequência seria a combinação de dois modos, sendo chamado de 2D+G [86]. No trabalho realizado por Li *et al.*, mediu esse pico utilizando a linha de *laser* de 532 nm na objetiva de 100×, observando a presença do mesmo além da monocamada de grafeno, também na bi- e tri- camada, porém o pico era pouco intenso, estando em concordância com as observações que foram realizadas nas medidas.

Estudou-se a razão  $I(2D)/I(G)$  em função do ângulo e da linha de *laser* a fim de ser verificar se havia alguma relação com os padrões de Moiré, porém nenhuma relação foi observada. Na figura 47, tem-se um dos mapas que foram medidos mostrando que o pico observado encontra-se somente no grafeno.

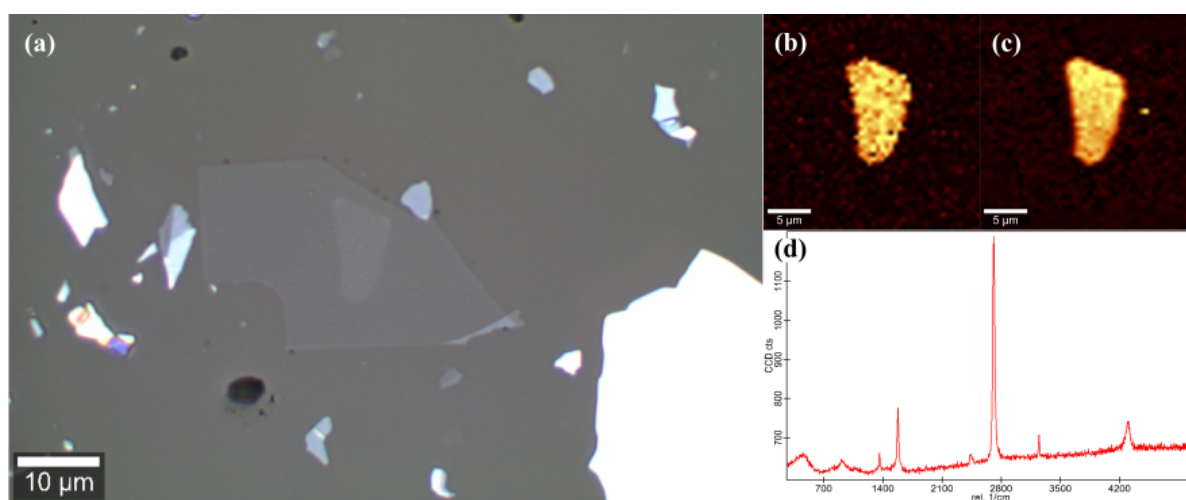


Figura 47 – **Espectro Raman pico de alta frequência:** Tem-se a imagem obtida através de microscopia óptica da amostra medida em (a). Em (b) tem-se o mapa Raman referente a FWHM do pico de alta frequência,  $80 \text{ cm}^{-1}$  e em (c) o mapa Raman de posição,  $4310 \text{ cm}^{-1}$ . Em (d), tem-se um espectro típico medido nessa amostra.