

# **Transição Metal-Isolante e Correções para a Condutividade no Grafeno Bombardeado por Feixe de Íons de Hélio**

Eduardo Nery Duarte de Araújo

Novembro de 2015



# **Transição Metal-Isolante e Correções para a Condutividade no Grafeno Bombardeado por Feixe de Íons de Hélio**

Eduardo Nery Duarte de Araújo

Orientador: Prof. Elmo Salomão Alves

Coorientador: Prof. Flávio Orlando Plentz Filho

Tese apresentada à UNIVERSIDADE  
FEDERAL DE MINAS GERAIS, como  
requisito parcial para a obtenção do grau  
de DOUTOR EM FÍSICA.

Novembro de 2015

*“Você é livre no momento em que não  
busca fora de si mesmo alguém para  
resolver os seus problemas”*

Immanuel Kant

---

# AGRADECIMENTOS

---

Por trás desta tese há um sem-número de pessoas e instituições que possibilitaram a sua produção. Tento aqui lembrar de todos os nomes sem ser injusto com ninguém. Agradeço à minha Família por todo apoio financeiro e intelectual durante toda à minha vida. Agradeço em especial à minha mãe Maria Helena Nery, a meu pai Octacílio Alcides de Araújo, às minhas irmãs Elaine Nery de Araújo e Izabel da Silva Cândido de Araújo e à minha esposa Giselle Letícia dos Santos pelos momentos de alegria, companheirismo e apoio. Agradeço aos meus amigos do Laboratório de Semicondutores da UFMG por serem uma segunda família durante a maior parte dos dias nesses longos anos. Agradeço pelos vários litros de café tomados após o almoço e pelas boas conversas, que me ajudaram em várias decisões importantes durante o doutorado. Agradeço em especial à Juliana Brant por todo apoio na produção das amostras, pelos grandes ensinamentos desde o início da minha formação no mestrado e pelas sugestões fundamentais no decorrer do doutorado. Agradeço ao Tiago Campolina pela ajuda, apoio e ensinamentos desde à minha chegada a UFMG. Agradeço ao Matheus Matos pelos ótimos ensinamentos teóricos sobre grafeno, principalmente no final do doutorado. Agradeço ao Alex Ferreira e ao José Sampaio pelas discussões fundamentais para o andamento desta Tese e por elucidarem conceitos físicos profundos acerca do magnetotransporte em estruturas desordenadas. Agradeço ao meu orientador Elmo Alves e ao meu coorientador Flávio Plentz pela ampla visão dos trabalhos envolvendo o transporte elétrico no grafeno e pela grande projeção no meio científico internacional. Agradeço aos meus colegas do programa de pós-graduação em Física na UFMG pelos momentos de descontração e amizade. Agradeço aos professores da UFMG que participaram direta ou indiretamente da minha Tese. Em especial, agradeço ao professor Gilberto Ribeiro Medeiros que auxiliou na produção das amostras. Agradeço também ao Bráulio Archanjo do INMETRO pelo apoio fundamental na produção deste trabalho. Agradeço à HP que permitiu o uso dos seus equipamentos para a produção das amostras. Agradeço ao professor Marcos Pimenta pela sua dedicação aos projetos envolvendo materiais de carbono. Agradeço à Ariete Righi, ao Paulo Sérgio e ao Ado Jório pela ótima gestão do departamento de Física da UFMG. Agradeço aos técnicos do departamento pelo auxílio e dicas que me ajudaram em vários

momentos difíceis do trabalho. Em especial agradeço ao Antônio de Pádua, pela condução da sala limpa e pela disponibilidade em ajudar sempre que eu precisei. Aos técnicos da criogenia Clóvis, Leandro e Thiago, por sempre garantirem de forma muito competente o fornecimento de hélio e nitrogênio ao meu trabalho. Ao seu João e ao Thiago por me ajudarem com pequenos projetos na oficina mecânica. Agradeço à bibliotecária Shirley pela dedicação e compromisso com a biblioteca e com os alunos da pós graduação. Agradeço a todos os meus amigos e professores da Universidade Federal de Viçosa (UFV), pelos conhecimentos iniciais na formação de Físico e pela companhia constante na minha vida pessoal e profissional.

Agradeço à Universidade Federal de Minas Gerais por me fornecer toda a estrutura técnica, todo embasamento teórico e todo conforto para a produção deste trabalho.

Finalmente, agradeço às agências de fomento CNPq, CAPES, INCT (carbono), Rede de Nanoinstrumentação e a Fapemig, por investirem no desenvolvimento científico e tecnológico do Brasil.

---

# RESUMO

---

Trabalhos teóricos têm proposto que a produção de um potencial periódico sobre o grafeno permitiria o controle da corrente elétrica, sem a necessidade de cortes no material ou guias de onda externos. Inspirado por esses trabalhos, nós fabricamos dispositivos de grafeno no formato de ponte Hall, em que diferentes regiões do canal de condução foram modificadas por padrões nanométricos. Esses padrões consistiam em linhas separadas de dezenas de nanômetros que foram produzidas pela irradiação do grafeno com um feixe de íons de hélio de 30 KeV. As propriedades de transporte de cada região foram investigadas através de medidas da magnetocondutividade para diferentes densidades de portadores e temperaturas. Nós estudamos o efeito da desordem sobre as propriedades de transporte elétrico quando se vai, progressivamente, da região de grafeno puro para a região com grafeno fortemente bombardeado pelos íons de hélio.

Observamos a transição de um transporte difusivo, em que os elétrons estão fracamente localizados em um regime metálico, para um transporte por *hopping* de alcance variável, com elétrons fortemente localizados em um regime isolante, à medida que se vai da região de grafeno puro para o grafeno mais bombardeado.

Analisando a magnetocondutividade das diferentes regiões, nós obtivemos os tempos de espalhamento característicos para os portadores de carga no grafeno. Esses resultados mostraram que em baixas temperaturas o espalhamento elétron-elétron é mais importante que o espalhamento elétron-fônon para explicar o comportamento linear da taxa de relaxação de fase com a temperatura. Nós mostramos também que a taxa de espalhamento intervale aumenta com a densidade de linhas de defeitos produzidas no grafeno.

Estudamos as correções para a condutividade do grafeno a campo magnético nulo que não são previstas pelo modelo clássico de Drude. Nossos resultados indicaram que a interação elétron-elétron é suficiente para descrever as correções para a condutividade apenas para a região livre de defeitos. No entanto, para as regiões bombardeadas, o efeito Kondo deve ser adicionado para explicar o comportamento logarítmico da condutividade com a temperatura.

---

---

# ABSTRACT

---

Theoretical works have been proposed that the production of a periodic potential on the graphene may allow the control of the electric current, without the need of cuts in the material or external waveguides. Inspired by these works, we have fabricated graphene devices in Hall bar shapes which had different regions of the conduction channel modified by nanometric patterns. These patterns consisted in strips with tens of nanometers that were produced by irradiation of graphene by a 30 KeV helium ions beam. The transport proprieties in each region were investigated by measuring the magnetoconductivity for different carrier densities and temperatures. We studied the effect of disorder on the electrical transport properties as one goes progressively, from a pristine region to a highly bombarded graphene region of the device.

Our results have shown a transition from diffusive transport, in which electrons are weakly localized in a metallic regime, to a variable-range hopping transport, in which electrons are strongly localized in an insulating regime, as one goes from the pristine to the most bombarded graphene region.

By analyzing the magnetoconductivity of different regions, we have obtained the characteristic scattering times of charge carriers in graphene. These results have shown that at low temperatures the electron-electron scattering is more important than electron-phonon scattering to explain the linear behavior of phase-relaxation rate with temperature. We have also shown that the intervalley scattering rate increases with the density os defects strips.

We have studied the corrections to conductivity in graphene at zero magnetic field beyond the classical Drude's model. Our results indicate that the electron-electron interaction is sufficient to describe the conductivity correction only for the pristine graphene region. However, for the bombarded regions, the Kondo effect must be added to explain the logarithmic behavior of the conductivity with temperature.

---

# SUMÁRIO

---

Agradecimentos .....	I
Resumo .....	III
Abstract .....	IV
<b>Capítulo 1</b> Propriedades do Grafeno .....	3
1.1 Estrutura de Bandas .....	3
1.2 Pseudospin e Quiralidade .....	7
1.3 Ausência de Retroespalhamento .....	9
1.4 Aplicações e Motivação .....	11
<b>Capítulo 2</b> Produção de Grafeno Intencionalmente Modificado .....	13
2.1 Esfoliação Micromecânica .....	13
2.2 Litografia por Feixe de Elétrons .....	15
2.3 Introdução de Defeitos por Feixe de Íons de Hélio .....	20
2.4 Caracterização Elétrica dos Dispositivos .....	22
<b>Capítulo 3</b> Caracterização Elétrica a Campo Magnético Nulo .....	25
3.1 Medidas da Resistência em Função da Tensão de Porta .....	25
<b>Capítulo 4</b> Localização Eletrônica no Grafeno .....	33
4.1 Localização Fraca .....	33
4.1.1 Localização Fraca em Filmes Finos .....	33
4.1.2 Localização Fraca no Grafeno .....	37
4.2 Localização Forte .....	38
4.3 Comportamentos Metálico e Isolante .....	39
4.3.1 Transporte Difusivo e Transporte por <i>Hopping</i> no Grafeno ..	39



4.3.2	Transição entre os Comportamentos Metálico e Isolante no Grafeno .....	43
4.4	Medidas de Magnetocondutividade .....	44
4.4.1	Competição entre os Espalhamentos Intervale e Intravale .....	47
4.4.2	Processo de Decoerência no Grafeno .....	48
<b>Capítulo 5</b>	<b>Transição Metal-Isolante no Grafeno Induzida por Defeitos .....</b>	<b>51</b>
5.1	Regime de Mott no Grafeno com Defeitos .....	51
5.2	Transição Metal-Isolante.....	55
<b>Capítulo 6</b>	<b>Interação Elétron-Elétron e Efeito Kondo no Grafeno Bombardeado por Feixe de Íons de Hélio .....</b>	<b>57</b>
6.1	Contribuição do Espalhamento Elétron-Fônon para a Condutividade .	57
6.2	Correção Quânticas para a Condutividade a Campo Magnético Nulo .	60
6.2.1	Contribuição da Localização Fraca para a Condutividade .....	62
6.2.2	Contribuição do Espalhamento Elétron-Elétron para a Condutividade .....	63
6.2.3	Contribuição do Efeito Kondo para a Condutividade .....	68
<b>Capítulo 7</b>	<b>Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>72</b>
<b>Bibliografia</b> .....		<b>75</b>
<b>Apêndice A</b>	<b>Estrutura de Bandas e Quiralidade do Grafeno .....</b>	<b>80</b>
A.1	Estrutura de Rede do Grafeno .....	80
A.2	<i>Tight-Binding</i> de Primeiros Vizinhos .....	81
A.3	Auto-Estados e Auto-Valores para Baixas Energias .....	87
A.4	Densidade de Estados .....	88
A.5	Quiralidade do Pseudospin.....	89
A.6	Ausência de Retroespalhamento.....	91
<b>Apêndice B</b>	<b>Constante do Estado Líquido de Fermi .....</b>	<b>93</b>
<b>Apêndice C</b>	<b>Correções da Condutividade a Campo Magnético Nulo .....</b>	<b>95</b>

## Capítulo 1

---

# PROPRIEDADES DO GRAFENO

---

Inspirados no trabalho teórico de Park *et al.* [1], nós realizamos nesta presente tese um estudo experimental do magnetotransporte no grafeno intencionalmente modificado por padrões produzidos por feixe de íons de hélio. Antes de discutirmos os resultados experimentais, faremos neste capítulo uma breve introdução dos principais conceitos teóricos acerca das propriedades dos portadores de carga no grafeno, que geraram o grande destaque para esse material na última década. A teoria exposta aqui dará suporte para a compreensão dos resultados de magnetotransporte que serão discutidos nos próximos capítulos.

## 1.1 Estrutura de Bandas do Grafeno

O grafeno é um material bidimensional formado apenas por átomos de carbono que são distribuídos em uma rede hexagonal e separados por uma distância de 1,42 Å dos átomos vizinhos (Figura 1.1). Suas propriedades vêm sendo estudadas nos últimos setenta anos, pois ele forma a estrutura base de materiais mais complexos como o grafite, o fulereno e os nanotubos de carbono [2]. Estudos recentes, tanto teóricos quanto experimentais, apontam o grafeno como um material particularmente interessante no estudo de efeitos relativísticos, possibilitando o uso desse material como protótipo para simular fenômenos da Eletrodinâmica Quântica [3,4]. Do ponto de vista tecnológico, o grafeno se torna uma nova possibilidade para substituir os semicondutores convencionais, a medida que o limite de aplicação destes vem sendo atingido. Com suas propriedades únicas de flexibilidade, absorção óptica, transparência e alta mobilidade eletrônica em temperatura ambiente [5-9], o grafeno se aplica, por exemplo, na produção de fotodetectores, células solares, telas sensíveis ao toque e transistores de alta frequência [10-13].

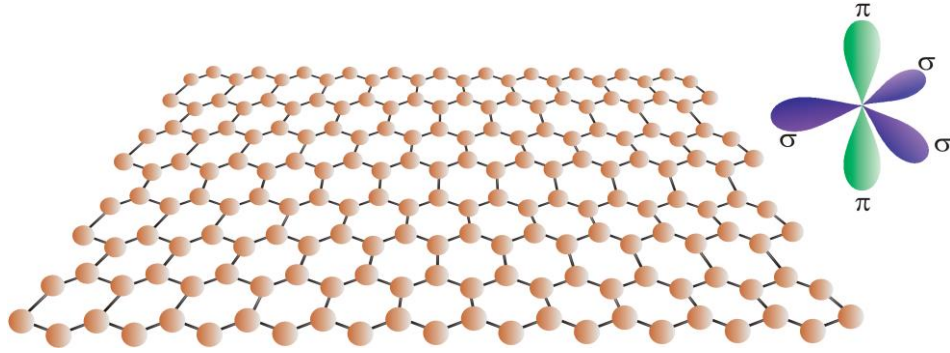


Figura 1.1: Distribuição dos átomos de carbono na rede real e orbitais atômicos no grafeno.

O entendimento das propriedades do grafeno passa pelo estudo da sua estrutura de bandas. No estado fundamental do carbono, dois elétrons estão nos orbitais  $1s$  e os outros quatro, nos orbitais  $2s$  e  $2p$ . Os elétrons do orbital  $1s$  são fortemente ligados ao núcleo, enquanto os demais elétrons participam das ligações químicas e são os responsáveis pela maior parte das propriedades físicas dos materiais à base de carbono. No grafeno, a energia das ligações é minimizada pela hibridização dos orbitais  $2s$  e  $2p$ , formando orbitais híbridos  $sp^2$ . Esses orbitais fazem três ligações covalentes  $\sigma$ , que são coplanares e separadas de  $120^\circ$  entre os átomos de carbono vizinhos (Figura 1.2 (a)). As ligações  $\sigma$  são fortes e determinam as características termomecânicas do grafeno. Os orbitais  $2p_z$ , que estão fora do plano, não sofrem hibridização, e fazem ligações conhecidas como  $\pi$ , que são mais fracas que as ligações  $\sigma$  [14]. Dessa forma, os elétrons  $\pi$  são responsáveis pelas propriedades de transporte elétrico no grafeno para baixas energias [14-16].

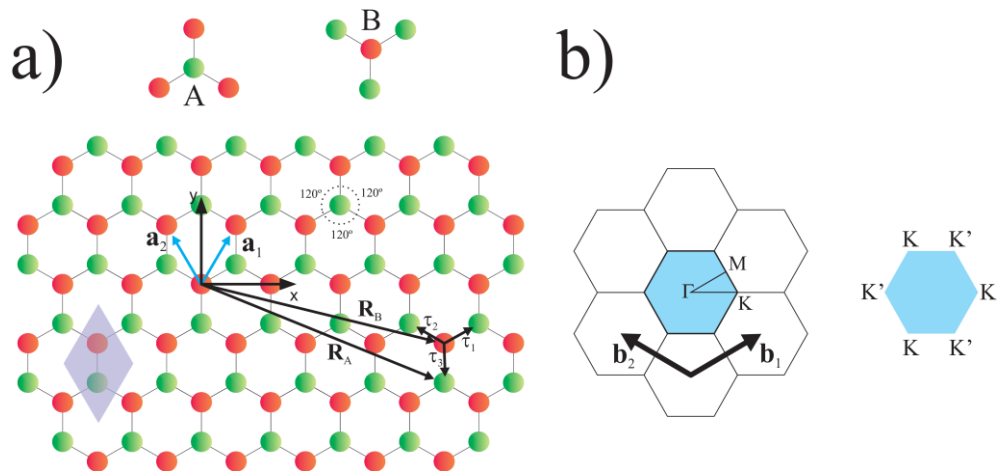


Figura 1.2: (a) Célula unitária (losango) da estrutura cristalina do grafeno com os vetores unitários  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . Os átomos do tipo B são localizados pelos vetores  $\mathbf{R}_B$ , enquanto os primeiros vizinhos do tipo A são localizados pelos vetores  $\mathbf{R}_A = \mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_i$ , ( $i=1, 2, 3$ ). (b) Espaço recíproco do grafeno com vetores unitários  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ . A região em azul delimita a primeira zona de Brillouin.  $\Gamma$ , M e K são pontos de alta simetria.

As ligações covalentes  $\sigma$  são intensas e não alteram a estrutura de bandas do grafeno em baixas energias. Porém, os elétrons  $\pi$  são fracamente ligados e determinam as propriedades de transporte elétrico. Sendo assim, podemos descrever a estrutura de bandas do grafeno, para baixa energia, usando o método de *tight-binding* (Apêndice A.1-A.2) [17,18]. Para efeito de aproximação, consideraremos apenas as interações entre os três primeiros vizinhos de cada átomo de carbono. Usaremos também os orbitais  $2p_z$  como base para escrever a função de onda eletrônica total [2,14,19].

A célula unitária da rede de Bravais do grafeno possui dois átomos de carbono (Figura 1.2 (a)). Como os átomos são do mesmo elemento químico e, portanto, indistinguíveis, deve-se considerar duas subredes triangulares e não equivalentes para descrever todo o espaço real. Essas duas subredes, usualmente chamadas de A e B, estão representadas na Figura 1.2 (a).

Desprezando-se a sobreposição das funções de onda de átomos vizinhos, a função eletrônica total para o elétron no grafeno pode ser escrita na base bidimensional das funções de onda das subredes A e B, que definiremos como  $\Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  e  $\Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ , respectivamente (Apêndice A.2) [2,14,19]. Dessa forma, o hamiltoniano para os portadores de carga no grafeno, na base dos orbitais  $2p_z$  das subredes A e B, é dado por

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle \end{pmatrix} \quad 1.1$$

Após um cálculo variacional, seguido por um cálculo de auto-valores, é possível encontrar a relação de dispersão para o grafeno (Apêndice A.2) [14,19]:

$$E(\mathbf{k}) = s\gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_x a}{2}} \quad 1.2$$

onde o parâmetro  $a = 1,42\sqrt{3} \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{k} = \langle k_x | k_y \rangle$  é o vetor de onda,  $\gamma_0$  é o termo de interação entre átomos vizinhos e  $s$  vale  $+1$  ou  $-1$  para as bandas de condução ou de valência, respectivamente [14]. A Figura 1.3 mostra a primeira zona de Brillouin do grafeno com sua dispersão aproximada para os elétrons  $2p_z$ . Para valores baixos de energia ( $\approx 1 \text{ eV}$ ), os resultados obtidos com o método de *tight-binding* apresentado aqui se aproximam com boa precisão dos resultados de métodos mais sofisticados de cálculo de estruturas de bandas por primeiros princípios [19].

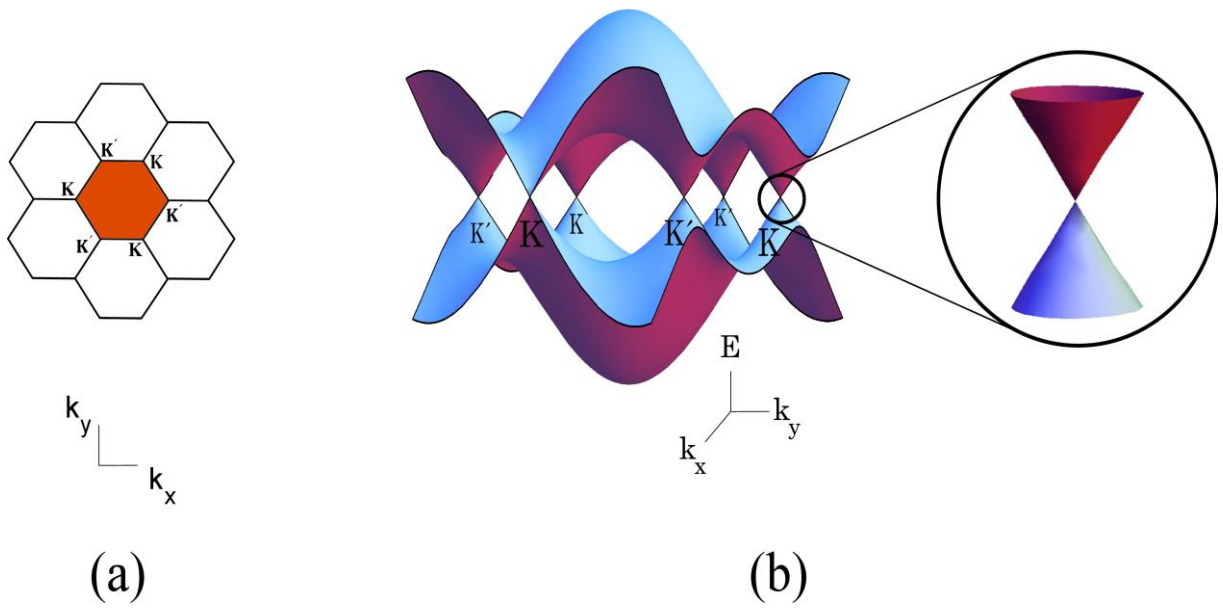


Figura 1.3: (a) Espaço recíproco e (b) estrutura de bandas do grafeno.

Para vetores de onda  $\kappa$  próximos aos pontos  $K$  e  $K'$  (Figura 1.4), o hamiltoniano efetivo pode ser escrito como (Apêndice A.2):

$$H_K = -i\gamma\sigma \cdot \nabla \quad \text{e} \quad H_{K'} = i\gamma\sigma^* \cdot \nabla \quad 1.3$$

onde  $\sigma_x$  e  $\sigma_y$  são as Matrizes de Pauli,  $\sigma = \langle \sigma_x, \sigma_y \rangle$  e  $\sigma^* = \langle \sigma_x, -\sigma_y \rangle$ .

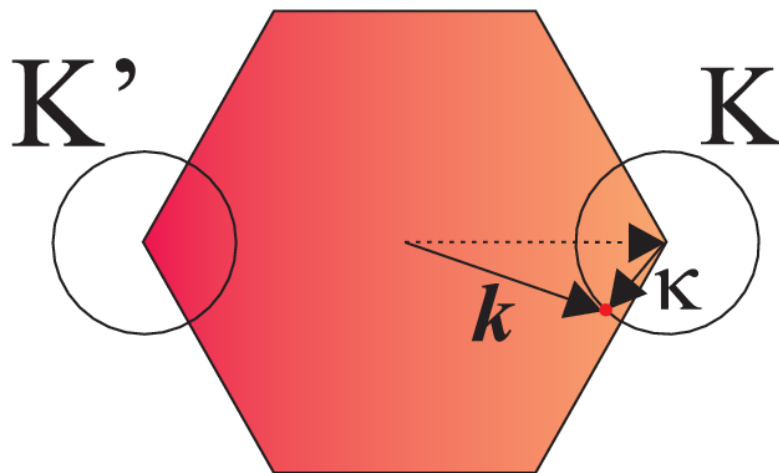


Figura 1.4: Relação entre um vetor de onda  $k$  qualquer com o vetor de onda  $\kappa$  relativo ao ponto de alta simetria  $K$ .

Os auto-estados e auto-valores do hamiltoniano próximo ao ponto  $K'$  são (Apêndice A.3)

$$E = s\hbar v_F |\boldsymbol{\kappa}| \text{ e } \psi_{s,\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -se^{-i\theta_{\boldsymbol{\kappa}}} \end{pmatrix}, \text{ onde } s = \pm 1 \quad 1.4$$

onde  $\theta_{\boldsymbol{\kappa}}$  é o ângulo formado entre  $\boldsymbol{\kappa}$  e  $k_x$  e  $v_F \approx 10^6$  m/s é a velocidade de Fermi dos portadores de carga.

Próximo ao ponto K, temos

$$E = s\hbar v_F |\boldsymbol{\kappa}| \text{ e } \psi_{s,\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\theta_{\boldsymbol{\kappa}}} \end{pmatrix} \text{ onde } s = \pm 1 \quad 1.5$$

Como podemos observar das Equações 1.4 e 1.5, em torno dos pontos K e  $K'$ , a energia tem um comportamento linear com o vetor de onda, como mostra a Figura 1.3 (b). Essa relação é semelhante à dispersão linear de fótons. Dessa maneira, podemos dizer que os portadores no grafeno se comportam como partículas relativísticas de massa nula, onde  $v_F$  faz o papel de velocidade da luz para vetores de onda próximo aos pontos K e  $K'$ . Isso permite a aplicação do grafeno como protótipo para simular diversos estudos de fenômenos relativísticos [3,4,20].

## 1.2 Pseudospin e Quiralidade

A estrutura de espinores das funções de onda, nas Equações 1.4 e 1.5, é uma consequência da célula unitária do grafeno que é formada por dois átomos do mesmo elemento químico. Dessa forma, o elétron possui um grau de liberdade associado às sub-redes

A e B. Em termos da base de espinores  $\chi_A = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  e  $\chi_B = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  a função de onda geral do

grafeno, em torno dos pontos K e  $K'$ , pode ser escrita como (Apêndice A.4)

$$\begin{cases} \psi_K(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} (\chi_A \pm e^{i\theta_{\boldsymbol{\kappa}}} \chi_B) \\ \psi_{K'}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} (\chi_A \mp e^{-i\theta_{\boldsymbol{\kappa}}} \chi_B) \end{cases} \quad 1.6$$

Para avaliarmos o efeito da estrutura de espinores no comportamento dos portadores de carga no grafeno é útil definirmos o operador helicidade (Equação 1.7), que mede a projeção de  $\boldsymbol{\sigma}$  ( $\boldsymbol{\sigma}^*$ ) na direção do vetor  $\boldsymbol{\kappa}$ , para vetores próximos ao ponto K ( $K'$ ) (Apêndice A.5)

$$\hat{h}_K = \frac{1}{2} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\kappa}}{|\boldsymbol{\kappa}|} \quad \text{e} \quad \hat{h}_{K'} = \frac{1}{2} \frac{\boldsymbol{\sigma}^* \cdot \boldsymbol{\kappa}}{|\boldsymbol{\kappa}|} \quad 1.7$$

Para o ponto K, o valor esperado da helicidade é  $+1/2$  para elétrons e  $-1/2$  para buracos, enquanto que para pontos próximos a  $K'$  estes valores são opostos, ou seja,  $-1/2$  para elétrons e  $+1/2$  para buracos. Podemos associar assim os operadores  $\boldsymbol{\sigma}$  e  $\boldsymbol{\sigma}^*$  com um pseudospin do portador nos pontos K e  $K'$ , respectivamente. Como uma consequência da helicidade, o pseudospin do grafeno tem seu valor constante para os estados ligante ( $\chi_A + \chi_B$ ) e antiligante ( $\chi_A - \chi_B$ ) (Figura 1.5 (a) - Apêndice A.5). Essa é uma das propriedades mais notáveis do grafeno conhecida como quiralidade, que pode ser interpretada como uma simetria especular  $x \leftrightarrow -x$  do pseudospin dentro da primeira zona de Brillouin (Figura 1.5 (b)). Os autovalores da helicidade são bons números quânticos para baixas energias, de forma que qualquer função de onda no grafeno pode ser escrita em termos dos estados ligante e antiligante e, portanto, possuem as características de quiralidade do pseudospin.

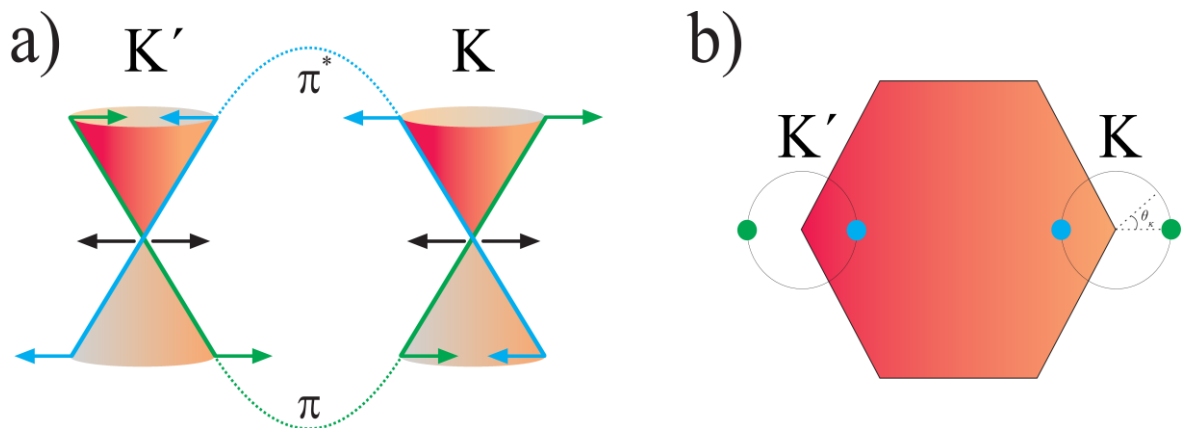


Figura 1.5: a) Estados ligante ( $\pi$ ) e anti-ligante ( $\pi^*$ ). As setas azuis e verdes representam a direção do pseudospin, enquanto as setas pretas são os vetores de onda próximos aos pontos K e  $K'$ . (b) Ilustração da simetria  $x \leftrightarrow -x$  dos estados na primeira zona de Brillouin do grafeno.

## 1.3 Ausência de Retroespalhamento

A estrutura de espinores influencia diretamente no espalhamento dos portadores de carga no grafeno. Vamos supor que os elétrons estão sob a ação de um potencial espalhador  $V(\mathbf{r})$ , que é suave e de longo alcance quando comparado com a estrutura de rede do grafeno. Potenciais com essa característica são gerados, por exemplo, por impurezas carregadas e promovem um pequeno deslocamento em termos de vetor de onda, pois não são capazes de espalhar os portadores entre os vales K e K'. Dessa forma, os eventos de espalhamento ocorrem apenas dentro de um mesmo vale (Figura 1.6 (a)). Quando um elétron em um estado inicial  $|\mathbf{\kappa}_1, s_1\rangle$  é espalhado para um novo estado  $|\mathbf{\kappa}_2, s_2\rangle$ , esse evento pode ser analisado usando a aproximação de Born de primeira ordem [21,22], em que a probabilidade de espalhamento  $P(\theta)$  é dada por (Apêndice A.6) [22-25]

$$P(\theta) \propto |\langle \mathbf{\kappa}_2, s_2 | V(\mathbf{r}) | \mathbf{\kappa}_1, s_1 \rangle|^2 = |V(\mathbf{\kappa}_1 - \mathbf{\kappa}_2)|^2 \cos^2 \theta_{12} / 2 \quad 1.8$$

onde  $V(\mathbf{\kappa}_1 - \mathbf{\kappa}_2) = \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{\kappa}_1 - \mathbf{\kappa}_2) \cdot \mathbf{r}} d^2 r$  é a transformada de Fourier do potencial  $V(\mathbf{r})$ . Dessa forma, a probabilidade de espalhamento depende do ângulo entre o vetor de onda incidente e o vetor de onda espalhado e essa probabilidade diminui a medida que se tende para o retroespalhamento ( $\theta_{12} \rightarrow \pi$ ) e é nula para  $\mathbf{\kappa}_1 = -\mathbf{\kappa}_2$  (Figura 1.6 (b)).

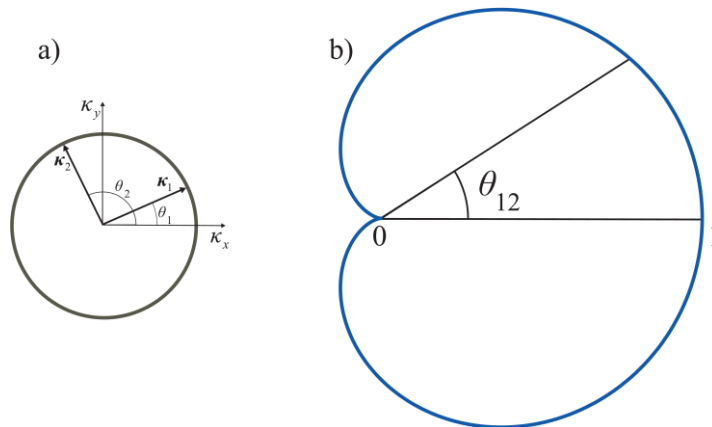


Figura 1.6: a) Disposição dos vetores de onda antes ( $\mathbf{\kappa}_1$ ) e depois ( $\mathbf{\kappa}_2$ ) do espalhamento em um mesmo vale. b) Variação do termo  $\cos^2 \theta_{12}$  que determina a probabilidade de espalhamento  $\langle \mathbf{\kappa}_1, s_1 | V(\mathbf{r}) | \mathbf{\kappa}_2, s_2 \rangle$ .



A ausência de retroespalhamento pode ser associada a uma rotação do pseudospin por um ângulo de  $2\pi$  em um dos vales. Essa rotação gera uma diferença entre o estado incidente  $\kappa_1$  e o estado espalhado  $\kappa_2$ , conhecida como fase de Berry, que vale  $\pi$  para o grafeno. Assim, as ondas incidente e espalhada se interferem destrutivamente, gerando uma densidade de probabilidade nula. De acordo com a Figura 1.7, um retroespalhamento dentro de um mesmo vale estaria associado a uma violação da conservação do pseudospin e, portanto, é proibido. Devido a esse fenômeno, os elétrons no grafeno podem se mover balisticamente, mesmo em temperatura ambiente, onde observam-se altos valores da mobilidade eletrônica [26-28].

Defeitos associados a potenciais de curto alcance, da ordem do parâmetro de rede do grafeno (como vacâncias, bordas do grafeno, etc), podem promover espalhamentos entre os vales K e K'. Como pode ser visto na Figura 1.7, quando um estado se propaga no sentido de  $\kappa_1$ , dentro de um dos vales, ele pode ser espalhado no sentido oposto  $\kappa_2$  apenas no segundo vale, pois assim não há violação da conservação do pseudospin. Há então uma probabilidade não nula de retroespalhamento nessa nova situação. Portanto, o retroespalhamento no grafeno é proibido apenas em amostras de boa qualidade cristalina, com poucas impurezas, poucas deformações elásticas e poucos defeitos estruturais, que permitem assim que o espalhamento aconteça somente dentro de um mesmo vale [29].

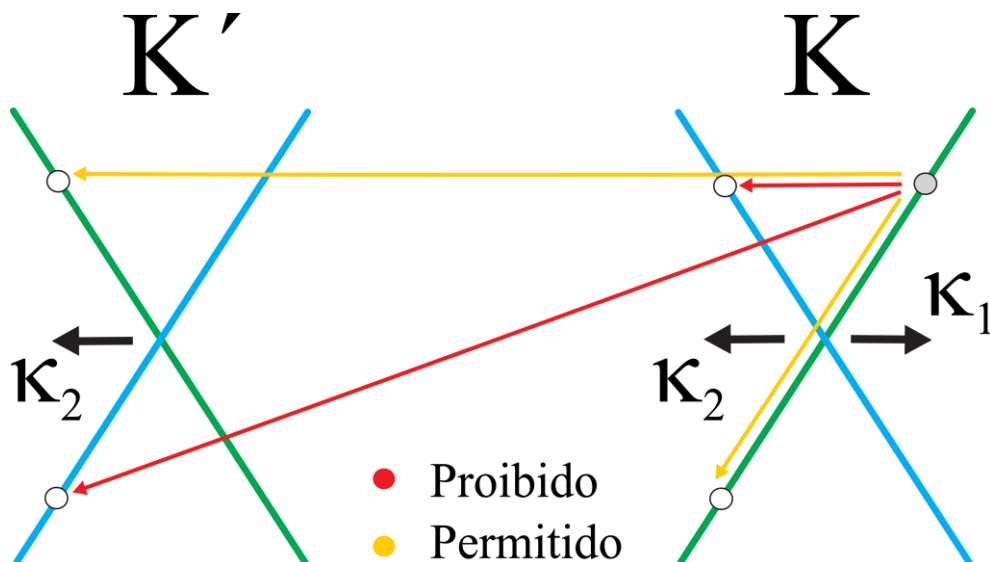


Figura 1.7: A conservação do pseudospin (linhas verdes e azuis) determina as transições permitidas e proibidas quando o vetor de onda espalhado é oposto ao vetor de onda incidente ( $\kappa_2 = -\kappa_1$ ).

## 1.4 Aplicações e Motivação

Desde que Novoselov *et al.* demonstrou pela primeira vez a possibilidade de se obter grafeno de forma controlada, o horizonte de aplicações para esse novo material tem aumentado [30]. A sua alta mobilidade permite a produção de transistores com alta frequência de corte ( $\sim 100$  GHz), que inclusive já ultrapassam as frequências dos MOSFETs (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) de silício [10,31,32]. Recentemente, busca-se abrir o *gap* de energia do grafeno, para assim aumentar a razão *on/off* dos dispositivos, e então aplicá-los na produção de circuitos lógicos integrados de alto desempenho [33-39]. A absorção óptica do grafeno independe do comprimento de onda para baixas energias [6] e ao mesmo tempo ele é transparente para um amplo valor de energia [8]. Essas propriedades possibilitam a aplicação desse material em fotodetectores, células solares, telas sensíveis ao toque, moduladores ópticos, etc. O grafeno também tem particularidades com relação a sensibilidade eletrônica. Diferente do gás bidimensional formado em heteroestruturas semicondutoras, que é protegido fisicamente do meio externo, os elétrons no grafeno são facilmente acessados. Dessa maneira, a sua resistividade é muito sensível à presença de moléculas externas, o que possibilita a sua funcionalização para detecção de materiais biocompatíveis [40] e o seu uso como biossensor [41].

A primeira amostra isolada de grafeno foi produzida em 2004, usando uma técnica conhecida como esfoliação micromecânica. Essa técnica fornece monocamadas de grafeno com boa qualidade cristalina, o que é uma demanda da indústria de dispositivos eletrônicos de alta performance. Porém, do ponto de vista da produção em larga escala, a esfoliação micromecânica é inviável devido a sua baixa produtividade [30]. Esse método portanto fica concentrado principalmente nos centros de pesquisa das propriedades e aplicações do grafeno [30,42]. Existem também métodos de esfoliação química, onde moléculas são intercaladas entre as camadas de grafite e, após um processo de sonificação, as camadas são desmembradas em poucas camadas de grafeno em solução [43,44].

Trabalhos recentes têm demonstrado que a produção do grafeno por crescimento epitaxial de hidrocarbonetos por CVD e a decomposição do carbetto de silício sob tratamento térmico são as técnicas mais promissoras para a produção e manipulação do grafeno em larga escala [7,45]. A qualidade cristalina dos dispositivos de grafeno produzidos por estas técnicas tem se aproximado da qualidade do grafeno esfoliado. O grafeno produzido por essas técnicas

apresenta um custo menor e uma área útil maior quando ele é comparado ao grafeno obtido da esfoliação micromecânica [46,47].

Apesar dos avanços nos métodos de produção e processamento do grafeno, os principais desafios encontrados para sua implementação no setor tecnológico incluem manter a sua qualidade eletrônica, a sua biocompatibilidade e o baixo custo dos dispositivos finais. Porém, as técnicas atuais de produção e processamento do grafeno inevitavelmente introduzem defeitos que diminuem a qualidade do material [30].

Alguns trabalhos teóricos recentes propõem que a produção de um potencial periódico nanométrico no grafeno pode promover a colimação, o confinamento quântico e a focalização de um feixe eletrônico [110,111]. Esses fenômenos têm grande aplicação na nanotecnologia de dispositivos integrados, pois permitem o controle da corrente elétrica sem a necessidade de cortes no grafeno ou de guias de onda externos. O potencial periódico capaz de gerar esses efeitos deve adicionar apenas uma pequena perturbação no hamiltoniano do grafeno, sem, contudo, modificar drasticamente as suas propriedades eletrônicas. Sendo assim, os defeitos introduzidos no grafeno durante as várias etapas de processamento determinam um grande desafio experimental associado à produção de um potencial com essas características.

Recentemente, o microscópio de íons hélio, adaptado para litografia, tem sido aplicado na produção de padrões periódicos sobre o grafeno [52]. Uma vez que os íons de hélio são leves, acredita-se que a produção de padrões usando esta técnica modifique o grafeno suavemente, sem contudo deteriorá-lo ao ponto de eliminar suas propriedades únicas de transporte [48,49]. Porém, são poucos os trabalhos de transporte elétrico que estudam a interferência dos defeitos criados pelos íons nos dispositivos de grafeno processados dessa maneira [58,108]. Buscando uma compreensão maior dos limites dessa técnica de produção, nós realizamos um estudo de magnetotransporte quando o grafeno é processado usando o microscópio de íons de hélio. Nós mostramos que a desordem relacionada aos defeitos define uma transição entre os comportamentos metálico e isolante, apenas pela modificação dos padrões produzidos sobre o grafeno. Os defeitos introduzidos pelos íons de hélio determinam correções para a condutividade que não são previstas pelo modelo clássico de Drude e que diminuem drasticamente a mobilidade dos portadores de carga no material. Sendo assim, este trabalho colabora, do ponto de vista tecnológico, com discussões recentes em torno do transporte elétrico no grafeno intencionalmente modificado.

# PRODUÇÃO DE GRAFENO INTENCIONALMENTE MODIFICADO

---

O Laboratório de Física de Semicondutores da UFMG é pioneiro no Brasil com relação a produção de dispositivos de grafeno de alta qualidade eletrônica, e vem aperfeiçoando os métodos de fabricação desde o ano de 2006. Este capítulo é dedicado a uma explicação detalhada dos métodos experimentais que são utilizados pelo nosso grupo de pesquisa. Em particular, descrevemos aqui os processos, desde a obtenção do grafeno esfoliado, passando pela introdução controlada de defeitos, pela fabricação dos dispositivos e, também, pelos métodos de medida da magnetocondutividade para diferentes temperaturas, que foram aplicados nesse trabalho de doutorado.

## 2.1 Esfoliação Micromecânica

As amostras de grafeno obtidas nesse trabalho foram produzidas através da esfoliação micromecânica do grafite mineral, fornecido pela Nacional de Grafite. O grafite é composto por camadas de grafeno, separadas por uma distância de 0,34 nm e ligadas por meio de interações de Van der Waals (Figura 2.1) [50]. No processo de esfoliação micromecânica, as camadas de grafeno vizinhas são separadas mecanicamente usando uma fita adesiva que, quando colada e descolada por repetidas vezes sobre o grafite promove o rompimento das ligações entre os planos de grafeno [42]. Após algumas esfoliações, a fita adesiva com centenas de amostras de grafite de poucas camadas e, eventualmente, com grafeno, é transferida para um substrato de 300 nm de SiO<sub>2</sub> crescido termicamente sobre 500 μm de Si altamente dopado tipo n com resistividade  $\rho \approx 0,01 \Omega \cdot \text{cm}$ . Para aumentar a adesão do grafeno sobre o SiO<sub>2</sub>, esse substrato é previamente submetido a um processo de limpeza

usando solução piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (3:1)) para eliminar resíduos orgânicos. Quando a fita adesiva é finalmente retirada, as amostras de grafeno ficam espalhadas aleatoriamente sobre o  $\text{SiO}_2$  (Figura 2.2 (a)).

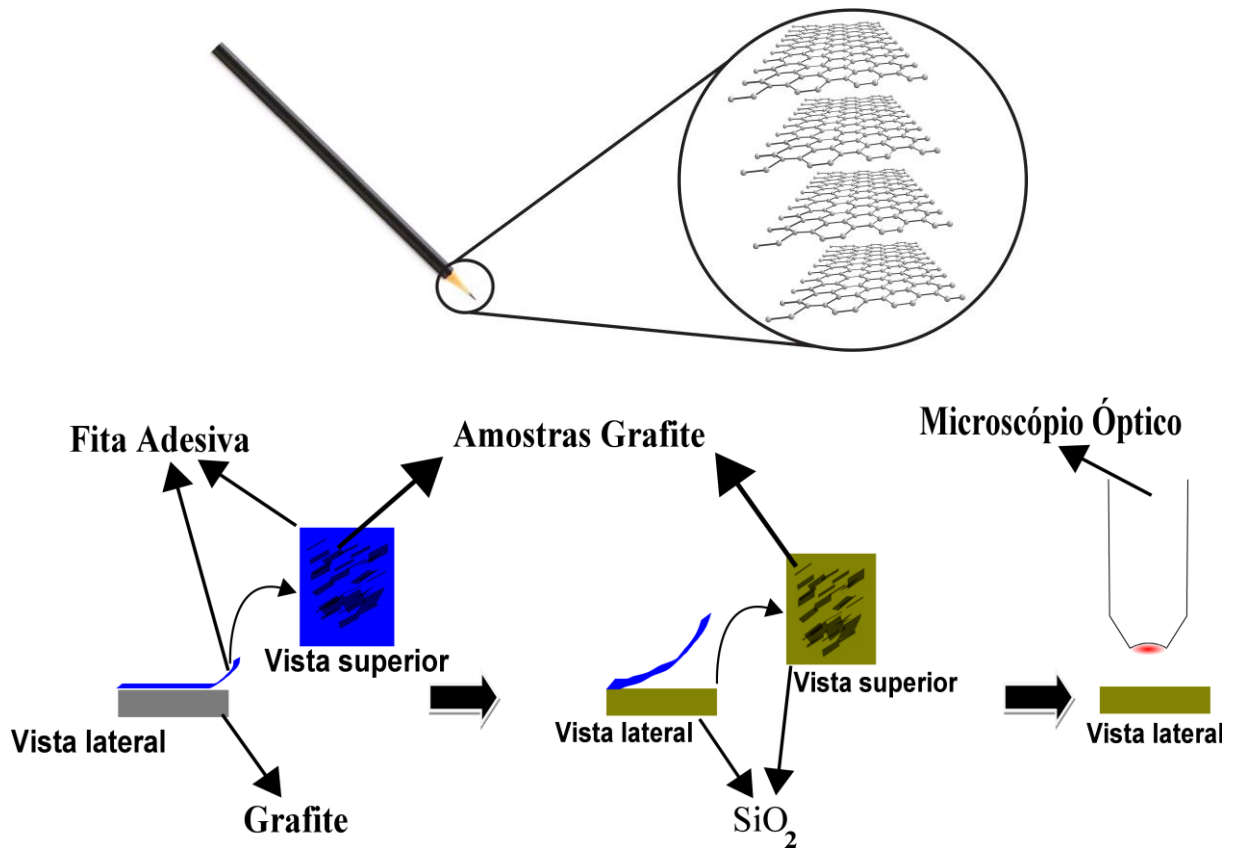


Figura 2.1: Ilustração do processo de esfoliação micromecânica do grafeno a partir do grafite natural.

Apesar do grafeno ser formado por uma tênue camada de átomos de carbono, é possível localizá-lo no substrato usando uma técnica de microscopia óptica simples. O arranjo onde o  $\text{SiO}_2$  está entre as amostras de grafite e o Si define uma interferência entre a luz refletida nas superfícies do grafeno, do filme e do substrato, que permite determinar precisamente o número de camadas de grafeno em cada amostra. A quantidade de camadas de grafeno em cada amostra é proporcional ao contraste entre a amostra e o substrato (Figura 2.2) [51]. Para calibrar essa relação de proporcionalidade, um espectro Raman é feito sobre a amostra para definir o percentual de contraste que equivale a uma única camada de grafeno [11].

Após essa calibração inicial, é possível localizar as amostras de grafeno sobre o substrato analisando apenas o contraste das imagens de microscopia óptica. Após a localização da amostra de grafeno, sua posição é registrada com relação as bordas do substrato. Essa demarcação é necessária para a etapa seguinte de litografia por feixe de elétrons, que descrevemos na próxima seção.

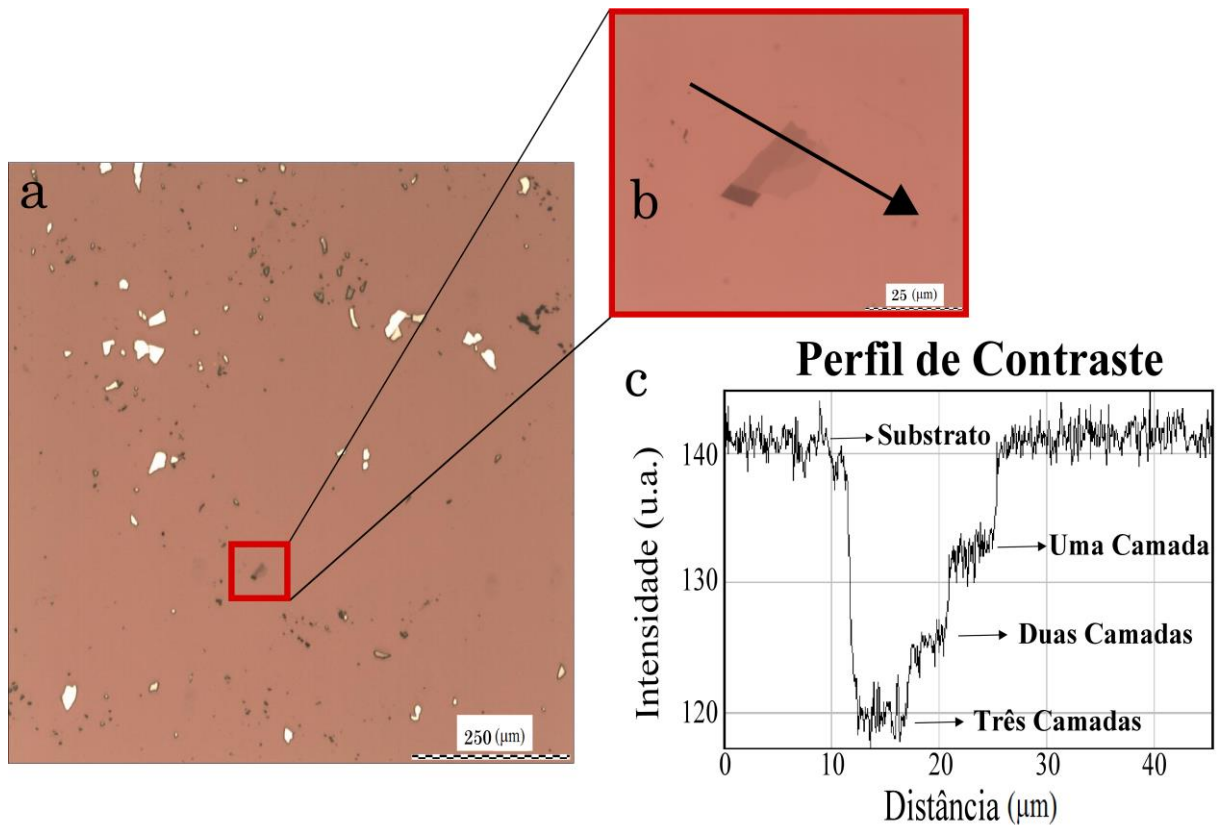


Figura 2.2: a) Imagem de microscopia óptica de amostras de grafite transferidos para um substrato de SiO<sub>2</sub> b) Região com poucas camadas de grafeno c) Análise do contraste entre as diferentes camadas.

## 2.2 Litografia por Feixe de Elétrons

Para estudarmos as propriedades de magnetotransporte dos dispositivos, nós produzimos contatos elétricos no grafeno usando um microscópio eletrônico de varredura, que foi adaptado para litografia (JEOL/IC-848) [52].

A produção dos contatos elétricos começa pela deposição de um polímero sensível à incidência de elétrons sobre toda a extensão do substrato de  $\text{SiO}_2$ , incluindo as amostras de grafeno, como está ilustrado na Figura 2.3 (a, b). O polímero positivo usado neste trabalho foi o PMMA, que é espalhado sobre o dióxido de silício usando um *spinner*. Em seguida, o PMMA é aquecido por 2 minutos a uma temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , para eliminar todo o excesso de solvente. Após essa etapa, o filme de PMMA é resfriado até atingir a temperatura ambiente. Esse procedimento produz uma membrana de PMMA sólida e uniforme [11].

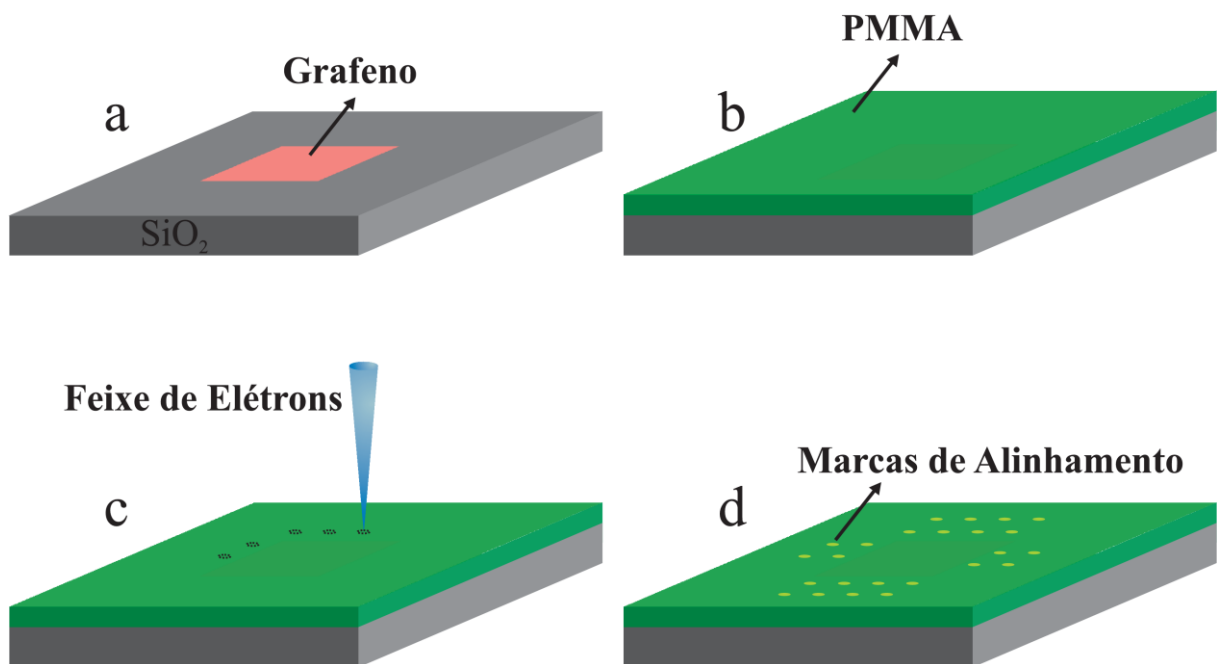


Figura 2.3: Etapas de produção das marcas de alinhamento (a) Grafeno esfoliado sobre o  $\text{SiO}_2$  (b) Deposição e uniformização da camada de PMMA (c) Exposição do PMMA ao feixe de elétrons (d) Marcas de alinhamento após a revelação.

O processo de litografia consiste em sensibilizar com o feixe de elétrons algumas regiões específicas do PMMA, que foram predefinidas pelo operador. Após uma revelação do PMMA usando um solvente específico, as regiões que foram sensibilizadas são dissolvidas, enquanto as regiões que não foram sensibilizadas ficam intactas. Esse método permite produzir, por exemplo, marcas de alinhamento no PMMA, contatos elétricos no grafeno e corrosão por plasma das amostras de grafite.

Durante a litografia por feixe de elétrons não podem ser feitas imagens do grafeno usando o microscópio eletrônico, pois dessa forma o PMMA seria sensibilizado em regiões indesejadas. Sendo assim, antes da produção dos contatos elétricos é importante gravar marcas de alinhamento sobre o PMMA, que servirão como referência para as próximas etapas de processamento. Para isso, o substrato com PMMA é levado ao sistema de litografia eletrônica, onde o *software* conhecido como NPGS (*Nanopattern Generation System*), em conjunto com uma interface de comunicação com um computador, permite o controle do feixe de elétrons. Com o auxílio do NPGS, um desenho em CAD (*Computer Aided Design*), contendo as marcas de alinhamento predefinidas pelo operador, é devidamente transferido para o PMMA usando o feixe de elétrons (Figura 2.3 (c)). Após a exposição das marcas de alinhamento, todo o PMMA é revelado em uma solução de três partes de MIBK (metil isobutil cetona) e uma parte de IPA (álcool isopropílico). Após a revelação, a região do PMMA que foi sensibilizada é totalmente dissolvida, enquanto as demais regiões permanecem cobertas pelo PMMA (Figura 2.3 (d)). A Figura 2.4 mostra as imagens de microscopia óptica, com diferentes aumentos, das marcas de alinhamento produzidas em torno de uma amostra de grafeno.

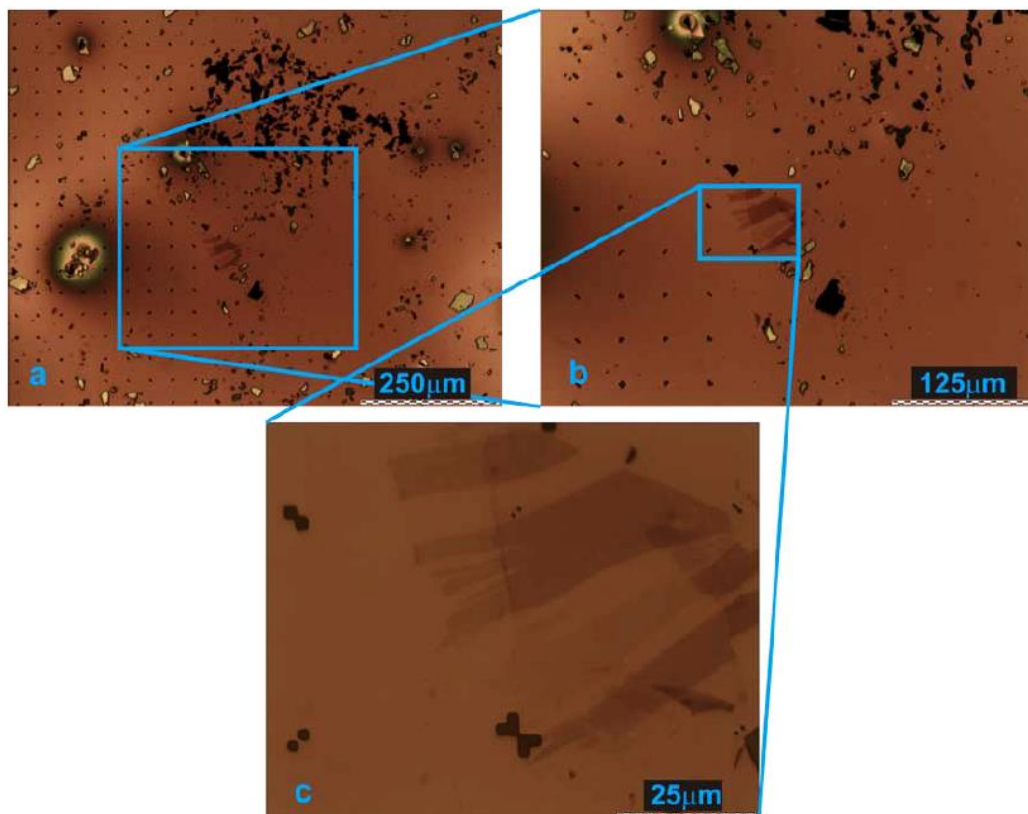


Figura 2.4: Imagens de microscopia óptica, com diferentes aumentos, das marcas de alinhamento produzidas em torno de uma amostra de grafeno [11].



A Figura 2.5 ilustra a segunda etapa da litografia eletrônica, onde um desenho em CAD dos contatos elétricos é gravado sobre o PMMA, usando as marcas de alinhamento como referência (Figura 2.5 (a)). Após a transferência desse desenho, o PMMA sensibilizado é dissolvido, revelando as trincheiras para a produção dos contatos elétricos sobre o grafeno (Figura 2.5 (b,c)).

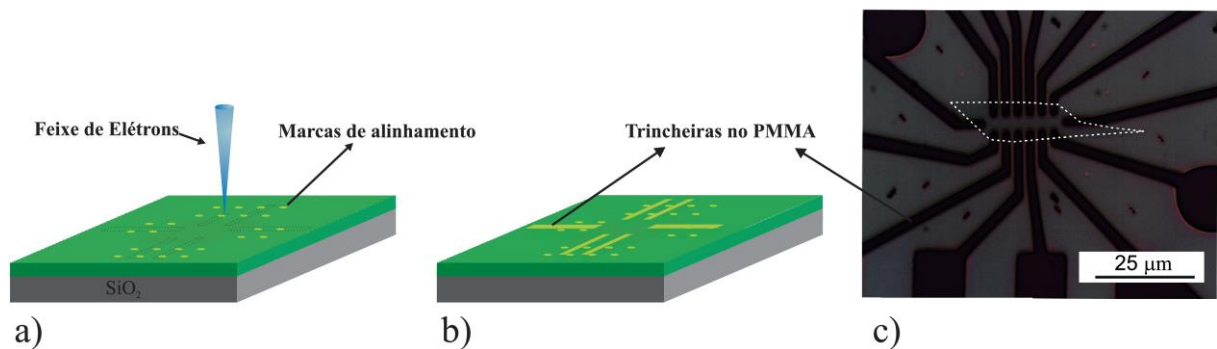


Figura 2.5: a) Ilustração do processo de gravação dos contatos elétricos no PMMA. b) Ilustração da revelação do PMMA e c) imagem de microscopia óptica de um dispositivo após a revelação. A linha tracejada indica a posição do grafeno entre os contatos.

Após a revelação, os contatos metálicos são evaporados termicamente e em ambiente de vácuo sobre toda a extensão do substrato. O equipamento que usamos é uma evaporadora modelo Balzers/BA 250. Primeiramente, evapora-se sobre o substrato uma fina camada de cromo ( $\sim 5\text{nm}$ ), a uma pressão de  $\sim 10^{-6}$  Torr. Em seguida, uma segunda camada mais espessa de ouro ( $\sim 50\text{nm}$ ) é evaporada sobre o cromo na mesma pressão (Figura 2.6 (a)). A camada de cromo é necessária para fornecer aderência à camada de ouro. Apenas nas regiões que foram abertas na revelação os metais evaporados entram em contato com o substrato. O filme de PMMA restante, que também está coberto pela camada de Cr/Au, é então removido em acetona num processo denominado *lift-off* (Figura 2.6 (b,c)). Essa segunda etapa de litografia produz contatos elétricos ôhmicos e com baixa resistência elétrica [11,53,54].

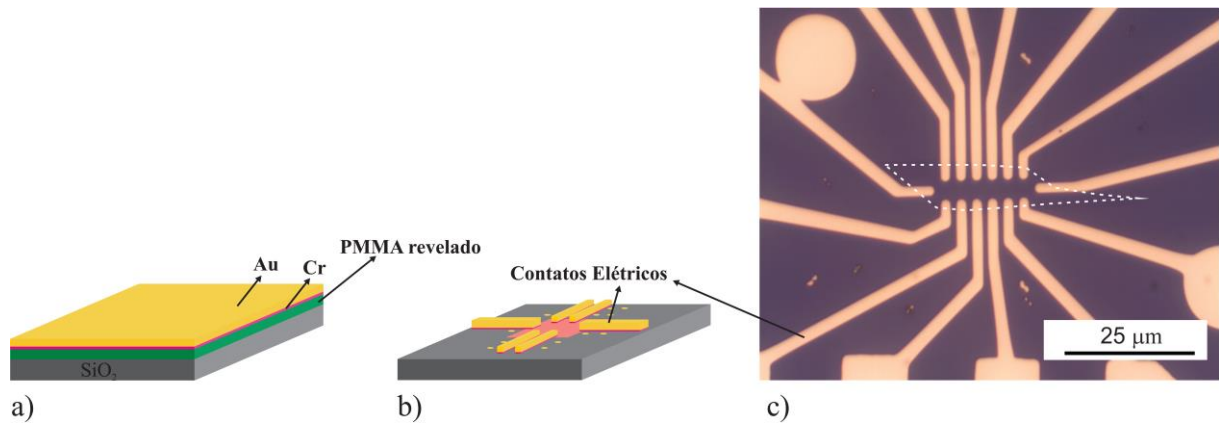


Figura 2.6: a) Ilustração da deposição de Cr/Au sobre o substrato por evaporação b) Dispositivo após o *lift-off*. c) Imagem de microscopia óptica dos contatos produzidos sobre o grafeno. A linha tracejada indica a posição do grafeno.

Neste trabalho as amostras foram produzidas no formato de ponte Hall (Figura 2.7), para simplificar as medidas com quatro terminais. Como o grafeno em geral tem um formato irregular, a produção da ponte Hall exige mais uma etapa de litografia, onde partes específicas do grafeno são corroídas em um plasma de argônio e oxigênio (Figura 2.7).

Na etapa de corrosão, a superfície do substrato é novamente coberta por uma camada de PMMA. Usando as marcas de alinhamento que agora estão evaporadas sobre o SiO<sub>2</sub>, é feita mais uma exposição ao feixe de elétrons, onde apenas a região em que deseja-se produzir a ponte Hall fica protegida pelo PMMA (Figura 2.7 (c)). Em seguida, o PMMA é retirado da região exposta no processo de revelação (Figura 2.7 (d, g)). Após a revelação, a ponte Hall fica totalmente protegida enquanto o substrato e o grafeno nas demais regiões fica exposto. Em seguida, a amostra é submetida a um plasma de íons reativos (RIE), usando uma mistura de O<sub>2</sub> e Ar a uma pressão de 200 mTorr, que remove o grafeno que não está protegido pelo PMMA (Figura 2.7 (e, h)). O PMMA que permanece após a revelação é então retirado em acetona e finalmente o dispositivo em formato de ponte Hall está pronto (Figura 2.7 (f, i)).

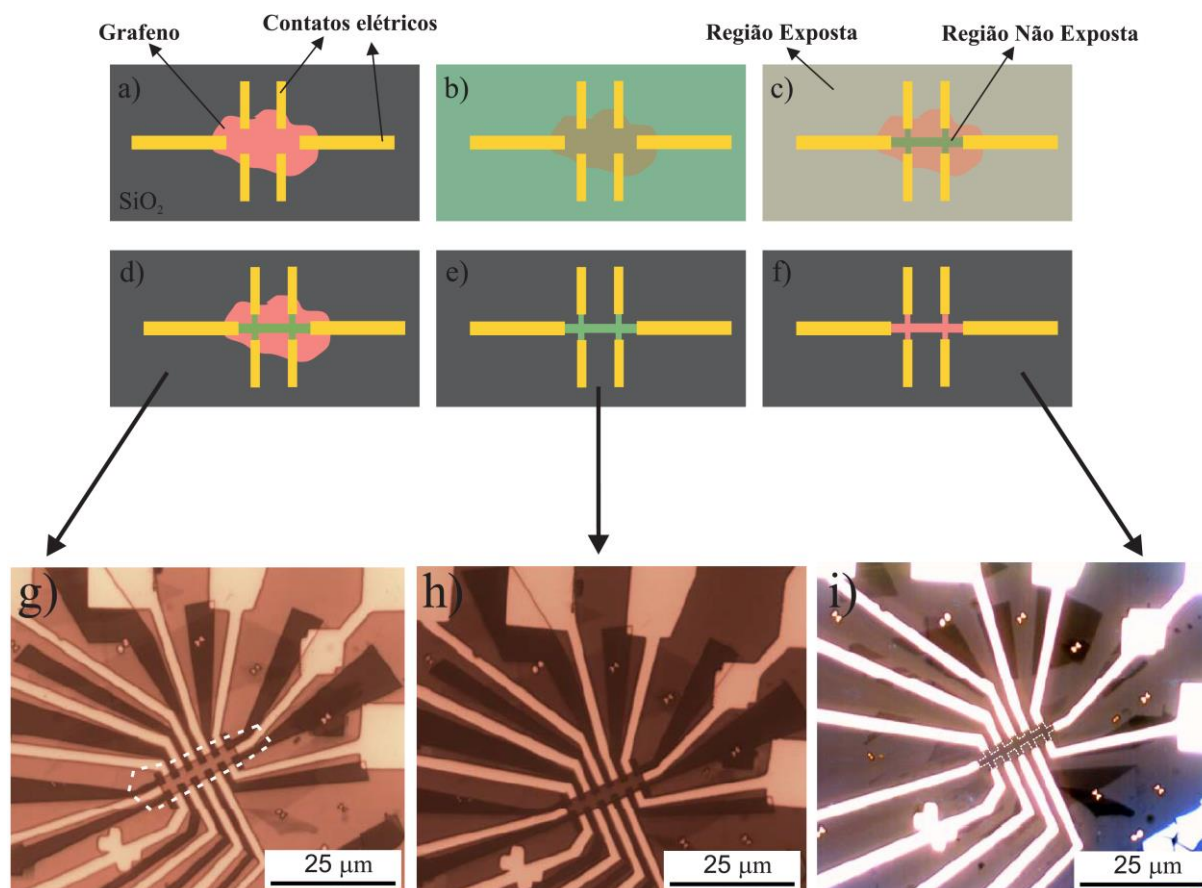


Figura 2.7: Ilustração das etapas de produção da ponte Hall: a) grafeno com contatos elétricos b) grafeno coberto com PMMA c) sensibilização do grafeno nas regiões fora da ponte Hall d) revelação do PMMA. e) corrosão do grafeno por plasma de O<sub>2</sub> e Ar f) eliminação do PMMA com acetona. g), h) e i) são as imagens de microscopia óptica das etapas ilustradas em d), e) e f), respectivamente, para uma amostra de grafeno qualquer (linhas tracejadas).

## 2.3 Introdução de Defeitos por Feixe de Íons de Hélio

Após a fabricação dos contatos elétricos que foi descrita na seção anterior, as amostras passaram por um processo de introdução intencional de defeitos usando um feixe de íons de hélio. Essa etapa de produção foi realizada por Dr. Bráulio Soares Archanjo, no laboratório de pesquisas da HP na Califórnia, em colaboração com Dr. Gilberto Medeiros Ribeiro, onde foi utilizado um microscópio de íons de hélio (Zeiss Orion), operando em uma tensão de aceleração de 30 kV [49].

Nós criamos em um mesmo dispositivo diferentes regiões de defeitos por meio da produção de linhas de íons de hélio transversais ao canal de condução da ponte Hall (Figura 2.8). A largura de cada linha foi estimada em  $L_d \approx 5$  nm por medidas de AFM no trabalho de Archanjo *et al.* [49]. A Figura 2.8 (a) mostra a imagem do dispositivo, com seus 14 terminais, onde os defeitos foram introduzidos entre os contatos consecutivos da ponte Hall (Figura 2.8 (b)). Nas três regiões indicadas na figura por D1, D2 e D3, foram produzidas linhas de defeitos com espaçamentos  $d$  iguais a 40 nm, 20 nm e 10 nm, respectivamente. A região F não foi exposta a íons. Assim, em um mesmo dispositivo temos várias amostras com diferentes quantidades de defeitos.

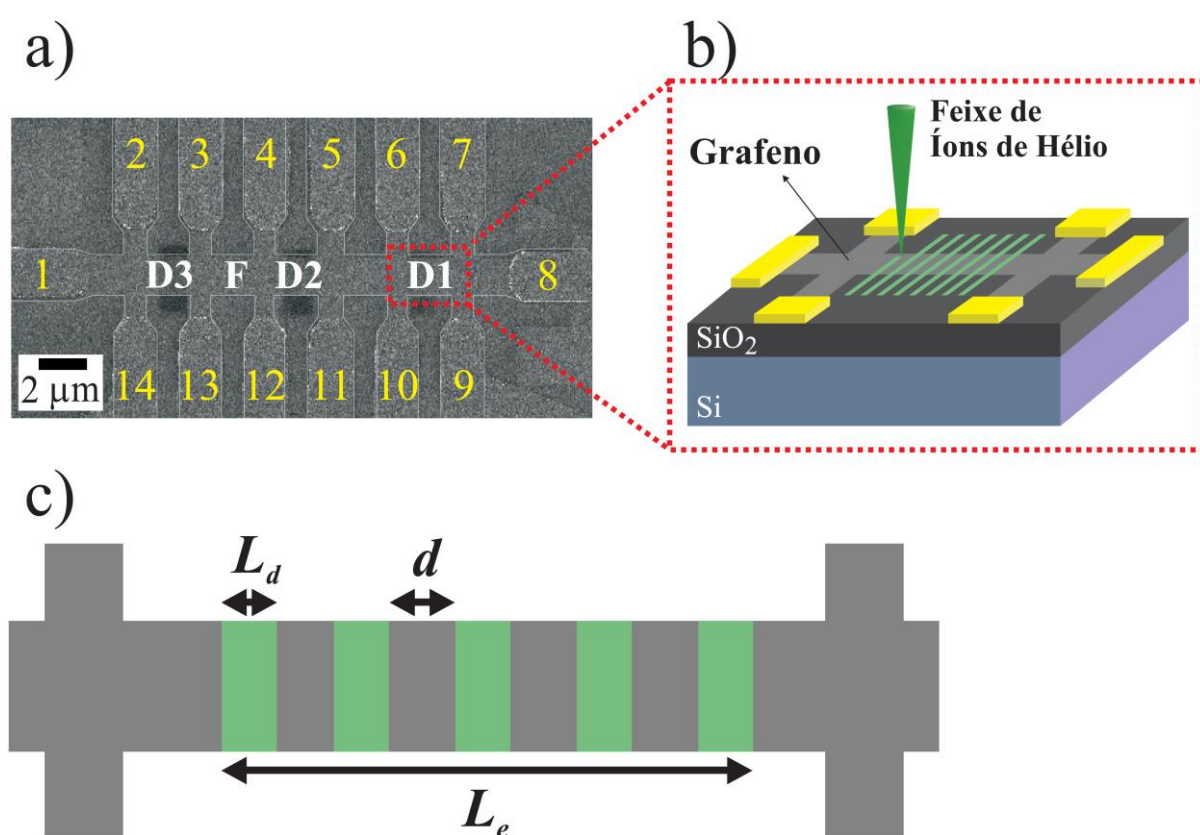


Figura 2.8: a) Amostra bombardeada com linhas de feixe de hélio de diferentes espaçamentos. Os números de 1 a 14 indicam os contatos elétricos de Cr/Au sobre o grafeno. A região F é livre de defeitos, enquanto para as regiões D1, D2 e D3 são expostas a tiras de defeitos com espaçamento  $d$  de 40, 20 e 10 nm. b) Ilustração indicando como foi feito o bombardeamento em relação a ponte Hall. c) Representação esquemática com as dimensões dos padrões produzidos entre os diferentes pares de contatos da ponte Hall.

De acordo com trabalhos anteriores, a cada 100 íons de hélio que atingem o grafeno, um átomo de carbono é retirado da rede [49,55,56]. Dessa forma, estimamos que a densidade de defeitos em cada linha vale  $n_d \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . As linhas tem um espaçamento  $d$  entre si e são distribuídas em um comprimento  $L_e \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$  [56]. Como veremos na Seção 3.1, a quantidade de defeitos em cada região foi determinada pela distância entre as linhas de defeitos.

## 2.4 Caracterização Elétrica dos Dispositivos

Depois de pronto, o dispositivo é fixado em um soquete com tinta prata condutora. Cada contato metálico sobre o grafeno é ligado ao contato do soquete por meio de um fio de ouro de 25  $\mu\text{m}$  de diâmetro, colado com tinta prata (Figura 2.9 (a)). Os terminais desse soquete são ligados a fios que fazem a conexão do grafeno com os instrumentos elétricos de medida.

Os dispositivos foram produzidos na configuração de transistor de efeito de campo, em que o silício altamente dopado do substrato atua como porta (*gate*) e o dielétrico é o dióxido de silício. O circuito elétrico de medidas está mostrado esquematicamente na Figura 2.9 (b). Uma tensão de porta  $V_g$  é aplicada entre o grafeno e o silício usando uma fonte de tensão contínua ligada em série com um resistor da ordem de dezenas de  $\text{M}\Omega$ . Esse resistor protege o dispositivo contra um eventual excesso de corrente. Variando-se a tensão de porta é possível controlar a densidade de portadores de carga no grafeno e a posição do nível de Fermi nas bandas de condução ou de valência (Figura 2.9 (c)). O gráfico na Figura 2.9 (c) mostra o comportamento típico da resistência do grafeno como uma função da tensão de porta. No ponto de encontro da banda de condução com a banda de valência, denominado ponto de Dirac, a densidade de portadores é nula. Do ponto de vista teórico, a resistência do grafeno nesse ponto deveria ser infinitamente grande. Porém, cargas aprisionadas na superfície do material permitem o transporte no ponto de Dirac e assim determinam uma resistência finita nesse ponto. Quando é aplicada uma tensão de porta positiva o nível de Fermi é levado para a banda de condução, de forma que densidade de elétrons não é mais nula e, portanto, a resistência diminui. Do contrário, quando se aplica uma tensão de porta negativa, o nível de Fermi é levado para a banda de valência, aumentando-se a densidade de buracos, e como efeito a resistência também diminui.

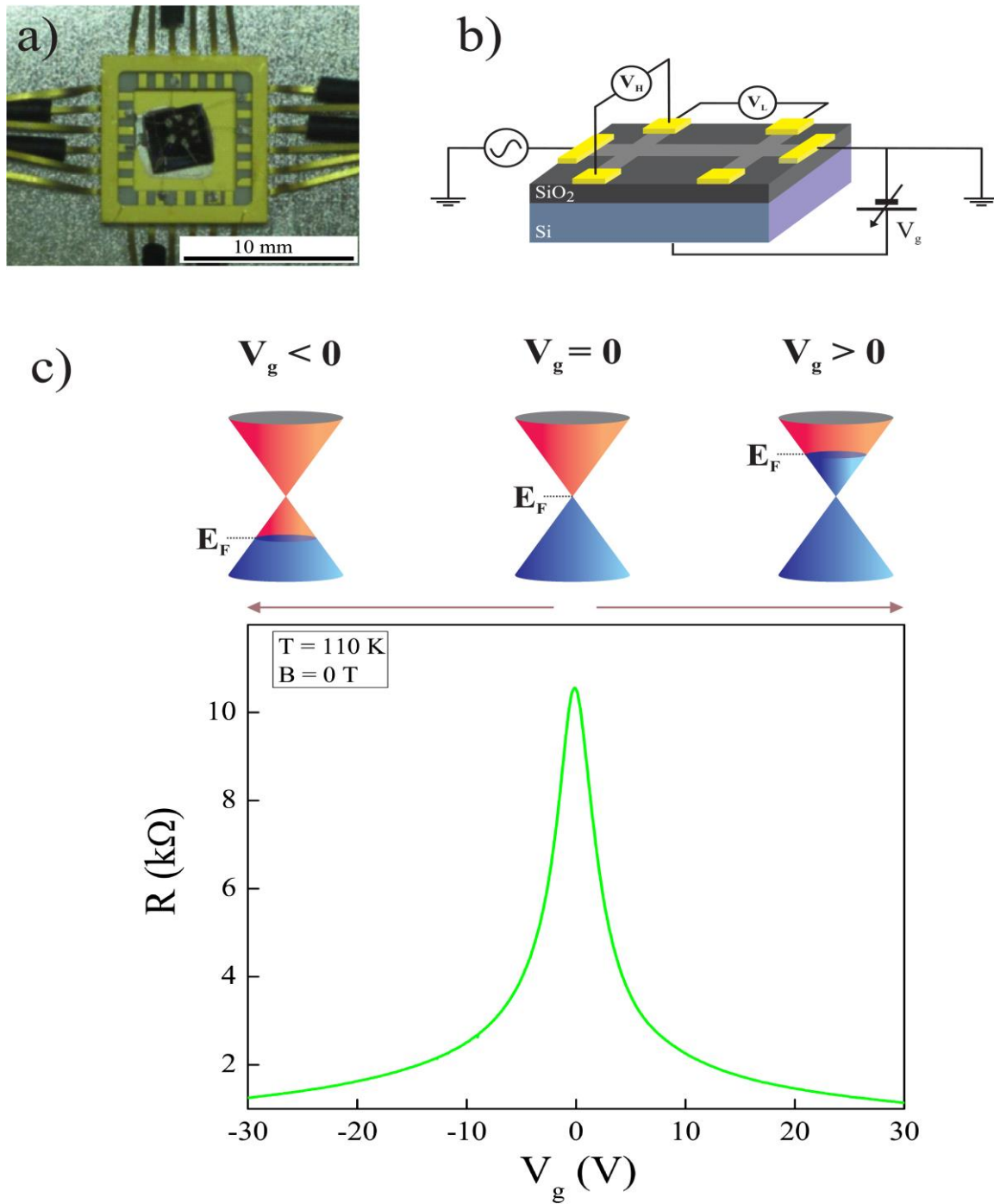


Figura 2.9: a) Imagem de uma amostra com os contatos de Cr/Au ligados aos condutores externos usando tinta prata [11] b) Ilustração de uma ponte Hall construída no grafeno. c) Controle do nível de Fermi por meio da variação da tensão de porta aplicada entre o grafeno e o silício usando o SiO<sub>2</sub> como dielétrico e correspondente variação da resistência do grafeno.

As medidas de resistência elétrica foram realizadas usando um *lock-in* modelo SR830. Para essas medidas, nós ligamos o canal de condução do ponte Hall em série com um resistor de 10 MΩ e ambos foram submetidos a uma tensão com amplitude de 0,1  $V_{\text{RMS}}$  e frequência de 13,3 Hz. Como a resistência do grafeno é muito menor que a do resistor de 10 MΩ, a corrente no dispositivo é constante e igual a 10 nA. A resistência longitudinal  $R_L$  e a resistência Hall  $R_H$  do dispositivo são dadas por

$$R_L = \frac{V_L}{I} \text{ e } R_H = \frac{V_H}{I} , \quad 2.1$$

onde  $V_L$  e  $V_H$  são as tensões longitudinal e Hall, respectivamente (Figura 2.9 (b)).

Nós realizamos medidas de magnetotransporte com o dispositivo de grafeno dentro de um criostato da Oxford resfriado com hélio líquido. O dispositivo é colocado no centro de uma bobina supercondutora que permite a aplicação de um campo magnético perpendicular ao plano do grafeno, que pode chegar a 15 T. Nesse sistema, a temperatura pode ser variada de 1,8 até a temperatura ambiente aquecendo-se de forma controlada um fluxo hélio líquido em contato com o dispositivo.

# CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA A CAMPO MAGNÉTICO NULO

---

O trabalho de Park *et al.* [110,111] mostrou que é possível controlar um feixe de elétrons de condução através da produção de um potencial periódico e com dimensões da ordem de nanômetros sobre o grafeno. Do ponto de vista experimental, a produção de tal potencial é um desafio, pois a introdução de defeitos, inerente do processo de fabricação de dispositivos eletrônicos, oculta o efeito do potencial periódico. Recentemente busca-se produzir esse potencial aplicando um microscópio de feixe de íons de hélio adaptado para litografia. Porém, são poucos os estudos de transporte elétrico dedicados a uma investigação profunda da interferência da exposição de linhas de defeitos criadas pelos íons. Nesse capítulo, nós descrevemos os resultados experimentais que obtivemos para o comportamento da condutividade elétrica no grafeno modificado intencionalmente pelo bombardeio com íons de hélio, em função da densidade de portadores e da temperatura. Com esses resultados, estudamos o transporte em torno do mínimo de condutividade do grafeno, que define o limiar entre os regimes de localização fraca e forte. Mostramos assim que as propriedades de transporte, como por exemplo a mobilidade, são drasticamente modificadas pela presença dos defeitos.

## 3.1 Medidas da Resistência em Função da Tensão de Porta

As medidas descritas neste capítulo foram feitas nas regiões F, D1, D2 e D3 do dispositivo de grafeno descrito na Seção 2.3. Essas medidas foram realizadas com uma corrente elétrica entre os contatos 1 e 8 da ponte Hall exibida na Figura 2.8.



Em amostras de grafeno sem qualquer dopante, espera-se que o nível de Fermi fique exatamente no ponto de encontro das bandas de valência e de condução. Como nesse ponto a densidade de portadores é nula, a sua resistividade elétrica é máxima. Essa região é conhecida como ponto de neutralidade.

Durante as diversas etapas de fabricação dos dispositivos, descritas no Capítulo 2, inevitavelmente o grafeno fica contaminado com impurezas tais como água, PMMA, solventes orgânicos, etc. Essas impurezas trocam carga com o grafeno e deslocam o nível de Fermi com relação ao ponto de neutralidade. Assim, para se ter acesso à resistência máxima do grafeno, é preciso neutralizar a sua carga total. Isso é conseguido adicionando-se cargas ao grafeno por meio de uma tensão de porta  $V_g \neq 0$  V, aplicada entre a Si e o grafeno.

Em todas as regiões da amostra, o ponto de neutralidade foi atingido aplicando-se uma tensão de porta positiva  $V_g \approx +15$  V ao silício com relação ao grafeno. Dessa forma, para neutralizar as cargas já existentes são adicionadas cargas negativas ao grafeno, ou seja, as impurezas oriundas do processamento produzem uma dopagem tipo p em todas as regiões do dispositivo.

Para retirar o excesso de impurezas, as amostras passaram por um cuidadoso processo de aquecimento. Neste processo, calor é transferido de forma controlada para o grafeno, através de um fluxo constante de hélio que está em contato com um resistor que aquece o ambiente por efeito Joule. A medida que a temperatura aumenta, a água que dopa o grafeno tipo p deixa o material e o máximo de resistência do ponto de Dirac tende a acontecer em  $V_g \approx 0$  V.

Para garantirmos que o ponto de Dirac estará o mais próximo possível da tensão de porta nula, a resistência do grafeno é monitorada como uma função da temperatura para  $V_g = 0$  V. A Figura 3.1 (a) mostra, por exemplo, o monitoramento da resistência da região D2 à medida que a temperatura aumenta. Quando a temperatura atinge o ponto de ebulição da água, a resistência aumenta abruptamente. Isso indica que a água é o principal dopante do grafeno após o processamento por litografia. Quando a resistência atinge o maior valor, o aquecimento é interrompido.

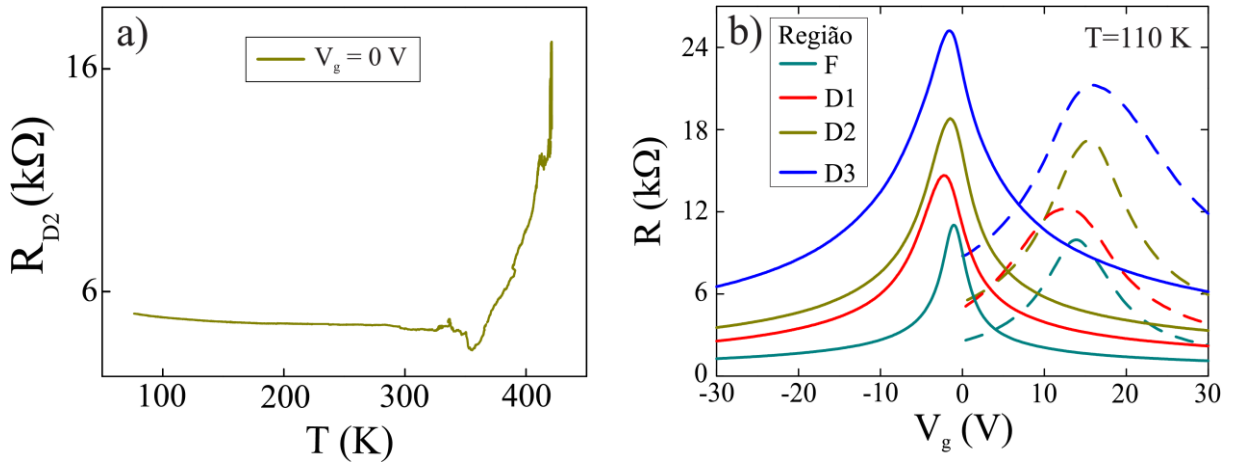


Figura 3.1: a) Monitoramento da resistência longitudinal da região D2 em função da temperatura durante o tratamento térmico. b) As linhas tracejadas e cheias indicam, respectivamente, a resistência *versus* a tensão de porta antes e depois do tratamento térmico.

A Figura 3.1 (b), mostra as medidas da resistência como uma função da tensão de porta para todas as regiões, antes e depois do tratamento térmico. Como pode ser visto na figura, após o aquecimento a tensão de porta que corresponde ao máximo de resistência se desloca de um valor positivo (linhas tracejadas) para  $V_g \approx 0$  V (linhas cheias). Esse procedimento diminui a dopagem do tipo p em todas as regiões. Como a densidade de impurezas do material fica menor após o tratamento térmico, a mobilidade elétrica do grafeno aumenta ao final do processo. Esse comportamento é visto como um afinamento do pico de resistência, quando comparamos as curvas de resistência longitudinal *versus*  $V_g$  antes e depois do tratamento térmico, como indica a Figura 3.1 (b).

A Figura 3.2 (a, b) mostra as medidas, após o tratamento térmico, da resistência longitudinal ( $R_L$ ) e da condutância Hall ( $G_H$ ) como um função da tensão de porta, para  $B=15$  T e  $T=4,2$  K. Essas medidas revelam os platôs típicos do efeito Hall quântico característico do grafeno [57]. Portanto, esse resultado indica que as características bidimensionais do grafeno foram mantidas mesmo após o bombardeamento pelo feixe de íons de hélio.

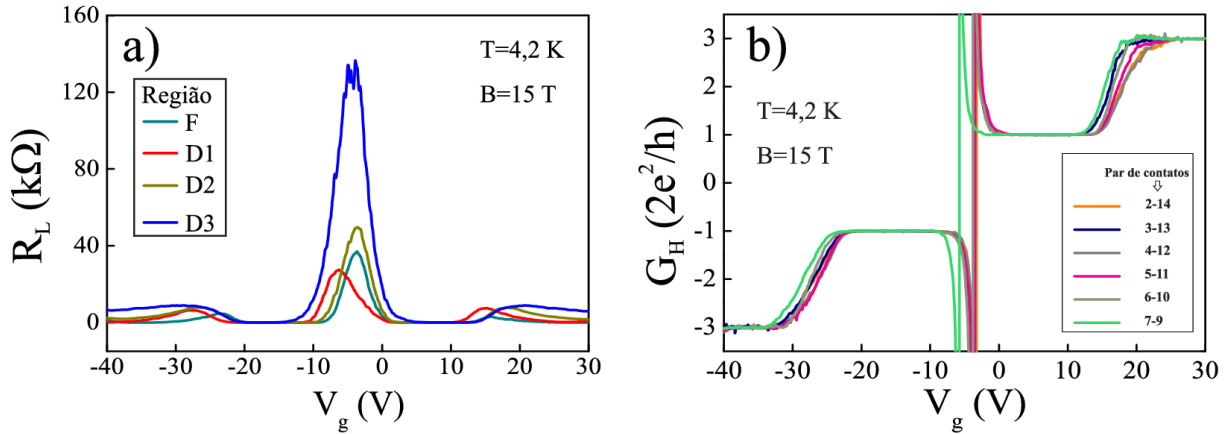


Figura 3.2:a) Resistência longitudinal ( $R_L$ ) como função da tensão de porta para  $B=15$  T e  $T=4,2$  K e c) Platôs da condutância Hall ( $G_H$ ) característicos do grafeno em  $B=15$  T e  $T=4,2$  K.

A Figura 3.3 (a-d) mostra as medidas da condutividade em função da tensão de porta para todas as regiões do dispositivo e para temperaturas variando de 1,8 a 110 K. Podemos notar que em todas as curvas observa-se um comportamento sublinear da condutividade, que é atribuído a fontes de espalhamento de curto alcance, cujo efeito é o de acrescentar uma resistividade  $\rho_s$  ao material, que independe da densidade de portadores [9,58-60].

Assim, podemos escrever a resistividade total do grafeno como  $\rho = \rho_L + \rho_s$ , onde  $\rho_L$  é a resistividade associada ao espalhamento por potenciais de longo alcance que depende da densidade de portadores. A condutividade  $\sigma_L = 1/\rho_L$  varia linearmente com a densidade de portadores segundo a relação

$$\sigma_L = \frac{1}{\rho(n) - \rho_s} = \mu en, \quad 3.1$$

onde  $\mu$  é a mobilidade elétrica do grafeno [9,60]. Para encontrar o valor da mobilidade eletrônica é realizado um procedimento de ajuste que consiste em escolher o parâmetro  $\rho_s$  que lineariza a curva de  $\sigma_L$  versus  $n$  [9].

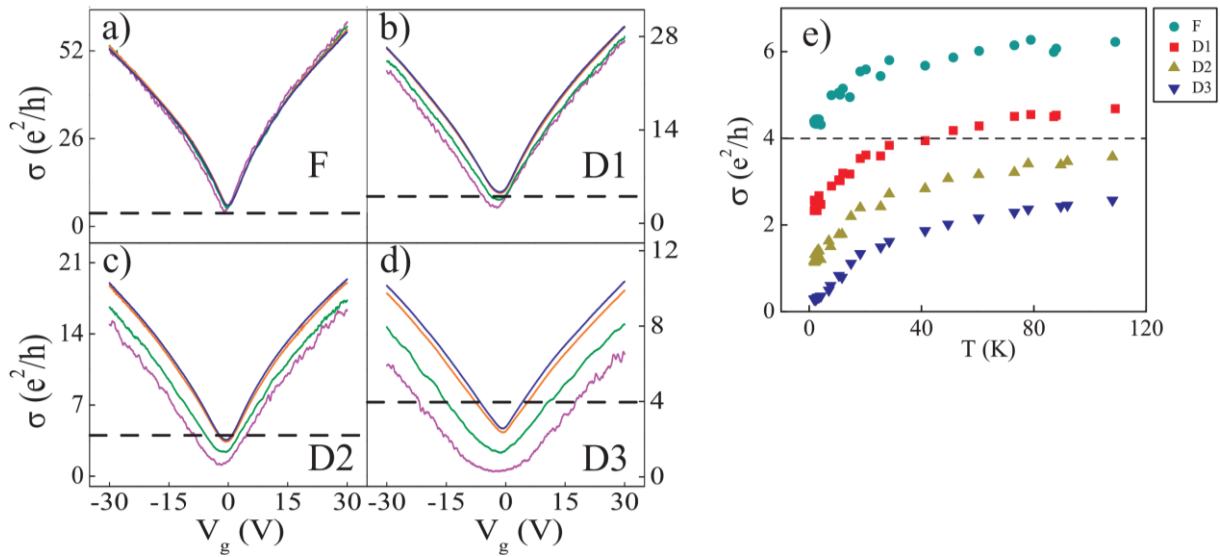


Figura 3.3: a)-d) são as medidas da condutividade longitudinal como uma função da tensão de porta para as regiões F, D1, D2 e D3. e) contém os valores da condutividade mínima (no ponto de Dirac) como uma função da temperatura. As linhas tracejadas indicam o valor da condutividade mínima  $4e^2/h$  para o grafeno. Podemos observar que quanto maior a densidade de linhas de defeitos, mais rapidamente a condutividade tende a zero quando a temperatura diminui.

Para determinar a densidade de portadores, nós usamos a relação  $n = \alpha \sqrt{\Delta V_g^2 + V_0^2}$  [61,62], onde  $\Delta V_g = V_g - V_D$  é a tensão de porta com relação a tensão  $V_D$  no ponto de neutralidade,  $\alpha = 7,2 \times 10^{12} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  é uma constante que depende da capacitância do dióxido de silício e  $V_0$  é a tensão, medida a partir do ponto de neutralidade, em que a curva de condutividade em função da tensão de porta passa a ser linear (Figura 3.4). Essa tensão  $V_0$  contabiliza empiricamente as flutuações da tensão de porta em torno do ponto de Dirac devido a não homogeneidade das amostras. Uma vez determinado o valor de  $\rho_s$ , a mobilidade  $\mu$  pode ser calculada a partir da inclinação da curva  $\sigma_L$  versus  $n$  [9]. Fazendo esse procedimento de linearização para as medidas da região de grafeno não modificado (região F) obtivemos os valores  $\rho_{sF} \approx 160 \Omega$  e  $\mu_F \approx 12190 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Como as regiões D1, D2 e D3 do dispositivo não foram uniformemente bombardeadas, ou seja, a exposição ao feixe de íons de hélio foi na forma de um padrão de linhas igualmente espaçadas, o grafeno nessas regiões consiste de partes que foram expostas aos íons de hélio intercaladas por partes aproximadamente livres de íons. Por isso, a

resistência total entre dois contatos consecutivos pode ser modelada como uma resistência  $R_d$  das partes com defeitos introduzidos pelos íons em série com uma resistência  $R_f$  das áreas sem defeitos. Dessa forma, a resistividade total entre dois contatos consecutivos pode ser escrita como

$$\rho = a \left( \frac{1}{d} \right) + b, \quad 3.2$$

onde  $a = (\rho_d - \rho_f) L_e L_d / L$ ,  $L = 3 \mu\text{m}$  é a distância entre dois contatos consecutivos da ponte Hall,  $\rho_d = (\mu_d n e)^{-1}$  é a resistividade da região bombardeada,  $\rho_f = (\mu_f n e)^{-1} = b$  é a resistividade da região livre de defeitos,  $\mu_d$  é a mobilidade da região bombardeada e  $\mu_f$  é a mobilidade da região livre de defeitos.

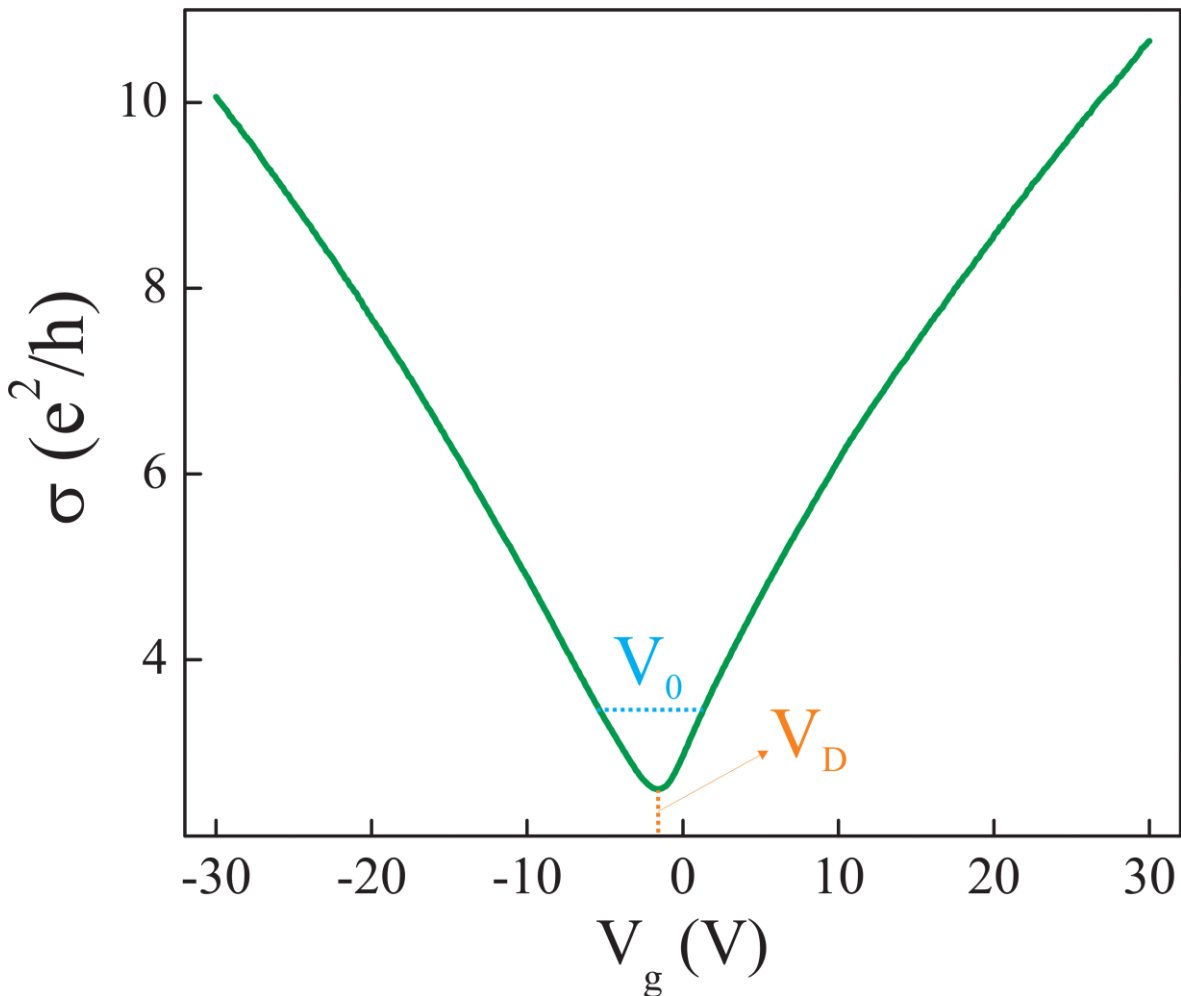


Figura 3.4: Curva típica da condutividade em função da tensão de porta os dispositivos de grafeno.  $V_D$  indica a tensão no pontos de neutralidade e  $V_0$  corresponde à tensão que contabiliza a curvatura de  $\sigma$  versus  $V_g$  em torno do ponto de neutralidade.

Na Figura 3.5 estão plotados os gráficos da resistividade total  $\rho$  em função da densidade de linhas  $1/d$  para diferentes tensões de porta. Todas essas medidas foram feitas à uma temperatura  $T = 110$  K, em que efeitos de localização não são observados. Pelo ajuste, encontramos os valores da mobilidade  $\mu_d \approx 360$  cm<sup>2</sup>/V.s e da resistividade  $\rho_{sd} \approx 2500$   $\Omega$  da região bombardeada. Para a região livre obtivemos  $\mu_f \approx 13940$  cm<sup>2</sup>/V.s e  $\rho_{sf} \approx 180$   $\Omega$ . Esses valores são próximos daqueles encontrados para a região F. A inserção na Figura 3.5 mostra ajustes (linhas tracejadas) das curvas da condutividade (linhas sólidas) em função da tensão de porta ao modelo descrito pela Equação 3.2.

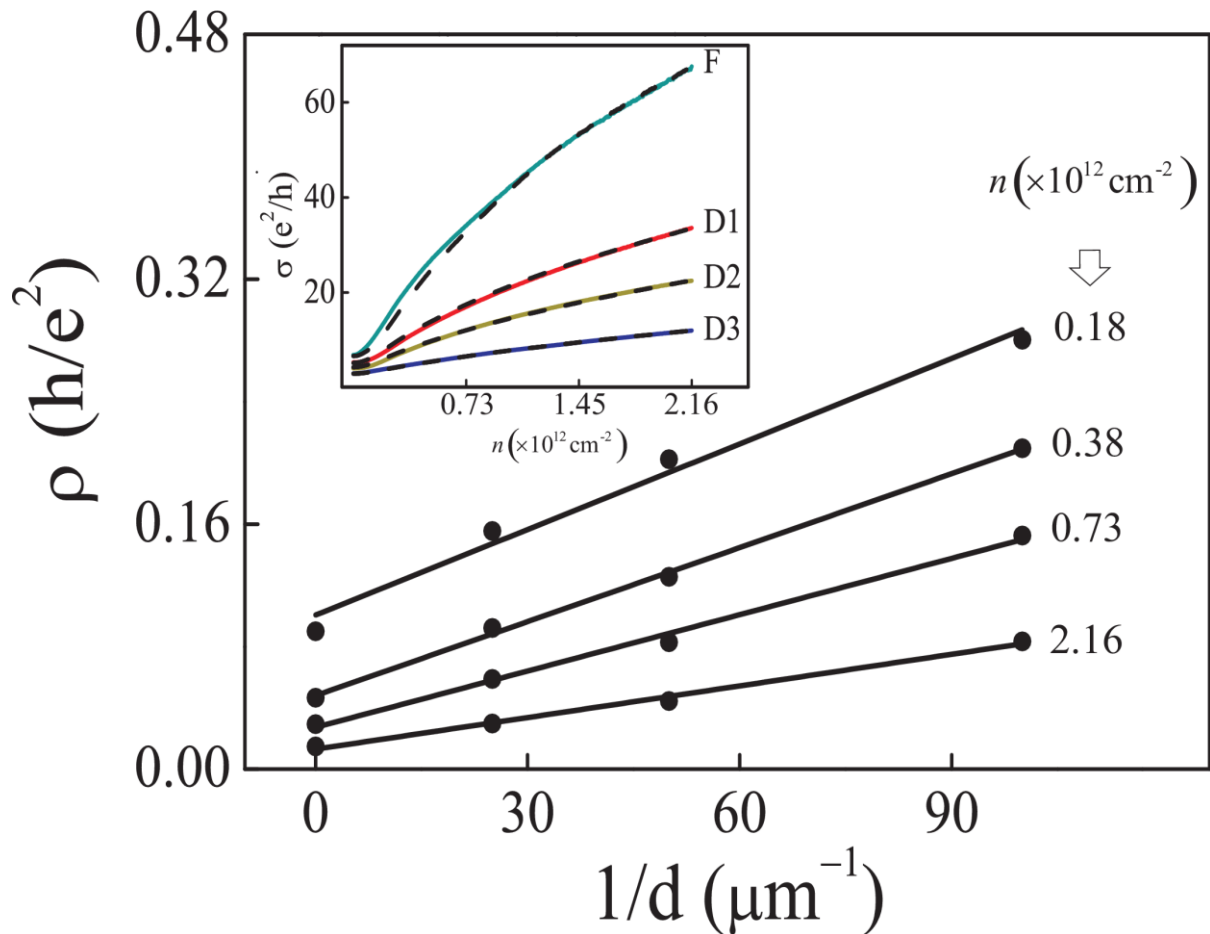


Figura 3.5: Relação linear entre a resistividade total e a densidade de linhas para diferentes tensões de porta em  $T = 110$  K. Na figura interna, a linha cheia corresponde à condutividade medida em  $T = 110$  K e as linhas pontilhadas são os ajustes da condutividade ao modelo descrito pela Equação 3.2.

Os resultados dos ajustes da condutividade ao modelo apresentado nesta seção indicam que a periodicidade do padrão de defeitos produzido no grafeno não teve efeito nas propriedades de transporte do dispositivo. Nós atribuímos isso à baixa mobilidade das regiões de defeitos, que faz com que a resistência total do dispositivo seja determinada pela resistência dessas regiões.

# LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA NO GRAFENO

---

Neste capítulo, nós introduzimos os conceitos que se aplicam ao grafeno sob um potencial desordenado criado por impurezas e suas consequências no magnetotransporte. Discutimos aqui as diferenças entre a localização fraca em semicondutores convencionais quando essa é comparada à localização fraca no grafeno. Nós ajustamos nossos resultados experimentais com o modelo teórico desenvolvido por McCann *et al.* [67], e obtivemos os tempos de espalhamento característicos, para diferentes temperaturas, quantidade de defeitos e densidades de portadores. Finalmente, discutimos como o espalhamento elétron-elétron se torna mais importante no processo de decoerência de fase eletrônica no grafeno do que o espalhamento elétron-fônon.

## 4.1 Localização Fraca

### 4.1.1 Localização Fraca em Filmes Finos

Durante o transporte elétrico em um material bidimensional com desordem, como ilustrado na Figura 4.1 (a), um elétron que incide em um determinado ponto  $\mathbf{r}_1$  pode seguir diferentes trajetórias até atingir um novo ponto  $\mathbf{r}_2$ . A propagação desse elétron pode ser interpretada considerando-se todas as trajetórias clássicas possíveis que unem os pontos  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ , para as quais o elétron percorre segmentos de reta que passam por uma série de eventos de espalhamento consecutivos.



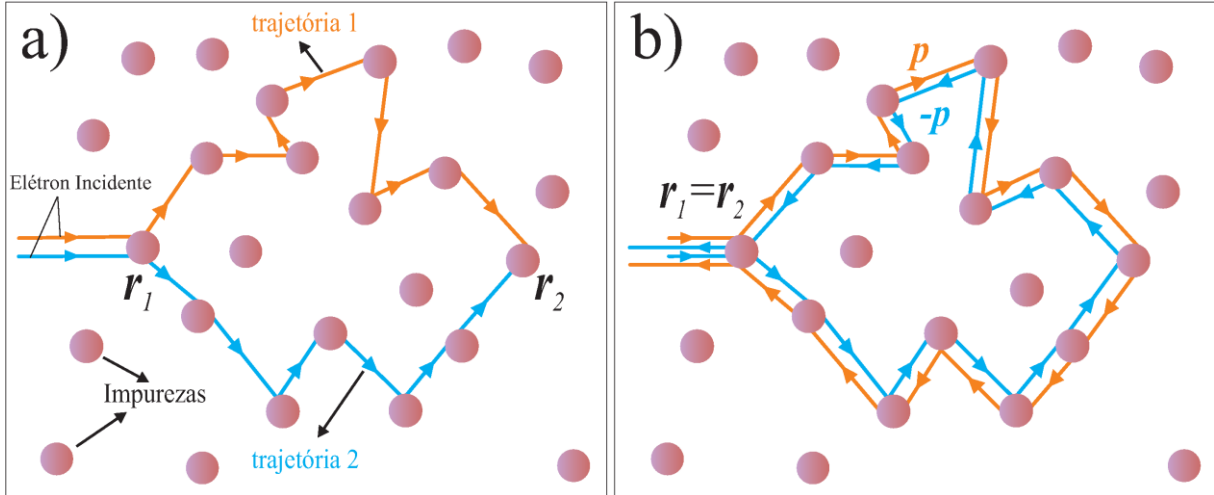


Figure 4.1: a) O elétron pode seguir diferentes trajetórias ao ir de  $r_1$  até  $r_2$  através de espalhamentos sucessivos em impurezas da rede de um material. b) Existe também a possibilidade de um elétron ser retroespalhado em impurezas seguindo o mesmo caminho fechado, mas em sentidos opostos.

A probabilidade de propagação  $P(r_1, r_2, t)$  entre os pontos  $r_1$  e  $r_2$ , para diferentes trajetórias com a mesma duração  $t$ , é escrita como a soma dos quadrados das amplitudes de probabilidade  $A_i$ , que correspondem a cada trajetória clássica possível entre  $r_1$  e  $r_2$  [63-65]:

$$P(r_1, r_2, t) = \left| \sum_i A_i \right|^2 = \sum_i |A_i|^2 + \sum_{i \neq j} A_i A_j^* \quad 4.1$$

O primeiro termo do lado direito da Equação 4.1 corresponde à difusão clássica entre os pontos inicial e final, enquanto o segundo termo equivale à interferência quântica das diferentes trajetórias. Em geral, as trajetórias têm comprimentos diferentes e portanto as fases adquiridas são aleatórias e não correlacionadas. Como o número de trajetórias é infinito, o termo de interferência da Equação 4.1 é na média nulo. Nesse caso, o transporte é difusivo e corretamente descrito pelo modelo clássico de Drude [66].

Existe uma situação particular onde dois elétrons podem seguir o mesmo caminho fechado, mas em sentidos opostos, como ilustra a Figura 4.1 (b). Nesse caso, a distância percorrida em ambos os sentidos é a mesma e os elétrons passam pelos mesmos eventos de espalhamento, mudando apenas a ordem temporal desses eventos. Como efeito, a amplitude de probabilidade nos dois sentidos é a mesma e a diferença de fase associada às duas trajetórias é nula [64,65,67]. Isso implica em uma interferência totalmente construtiva entre as

trajetórias opostas, o que aumenta a probabilidade de retroespalhamento dos elétrons. Em outras palavras, podemos dizer que a função de onda eletrônica fica espacialmente localizada devido exclusivamente ao fenômeno de interferência quântica. Esse fenômeno é conhecido como localização fraca e não é previsto pelo modelo clássico de Drude.

O aumento do retroespalhamento diminui a probabilidade de transmissão do elétron entre dois pontos distintos de um material [17]. Do ponto de vista macroscópico, isso significa que a resistência elétrica aumenta em amostras onde há localização fraca. Quando um campo magnético é aplicado perpendicularmente à superfície da amostra, surge uma diferença de fase não nula entre as trajetórias opostas que geram a localização fraca. Essa diferença de fase aumenta suavemente com o campo magnético, até atingir um valor crítico onde a interferência é totalmente eliminada [67]. Assim, a medida que o campo magnético aumenta os elétrons ficam cada vez menos localizados e portanto a resistência elétrica do material diminui. A Figura 4.2 mostra um resultado experimental do trabalho de Bergmann [67], onde observa-se a variação da resistência elétrica de um filme fino de cobre como uma função do campo magnético aplicado, em temperaturas de 14,1 a 20,1 K. Esse comportamento é uma manifestação experimental do efeito de localização fraca e é conhecido como magnetorresistência negativa.

Para que a interferência entre duas trajetórias fechadas seja construtiva e portanto gere a localização fraca, é necessário que as ondas eletrônicas permaneçam coerentes durante todo o percurso fechado. Isso é possível somente quando todos os eventos de espalhamento intermediários ao caminho fechado são elásticos, de forma que apenas a direção de propagação do elétron é modificada após cada espalhamento, sem contudo mudar sua energia. Espalhamentos inelásticos destroem a informação de fase e assim eliminam o efeito de interferência. Para caracterizar a eliminação do efeito de interferência, introduziremos o comprimento de coerência de fase  $L_\phi$ , que é a distância média que um elétron propaga no material antes de perder sua informação de fase. Diferentemente do espalhamento elástico, os eventos de espalhamento inelásticos são dinâmicos, como por exemplo o espalhamento elétron-elétron e o espalhamento elétron-fônon, e assim tendem a aumentar com a temperatura. Por isso, espera-se observar o fenômeno de localização fraca apenas em temperaturas baixas, da ordem de dezenas de Kelvin, onde  $L_\phi$  assume valores mais altos do que aqueles esperados para temperaturas maiores [68,69].

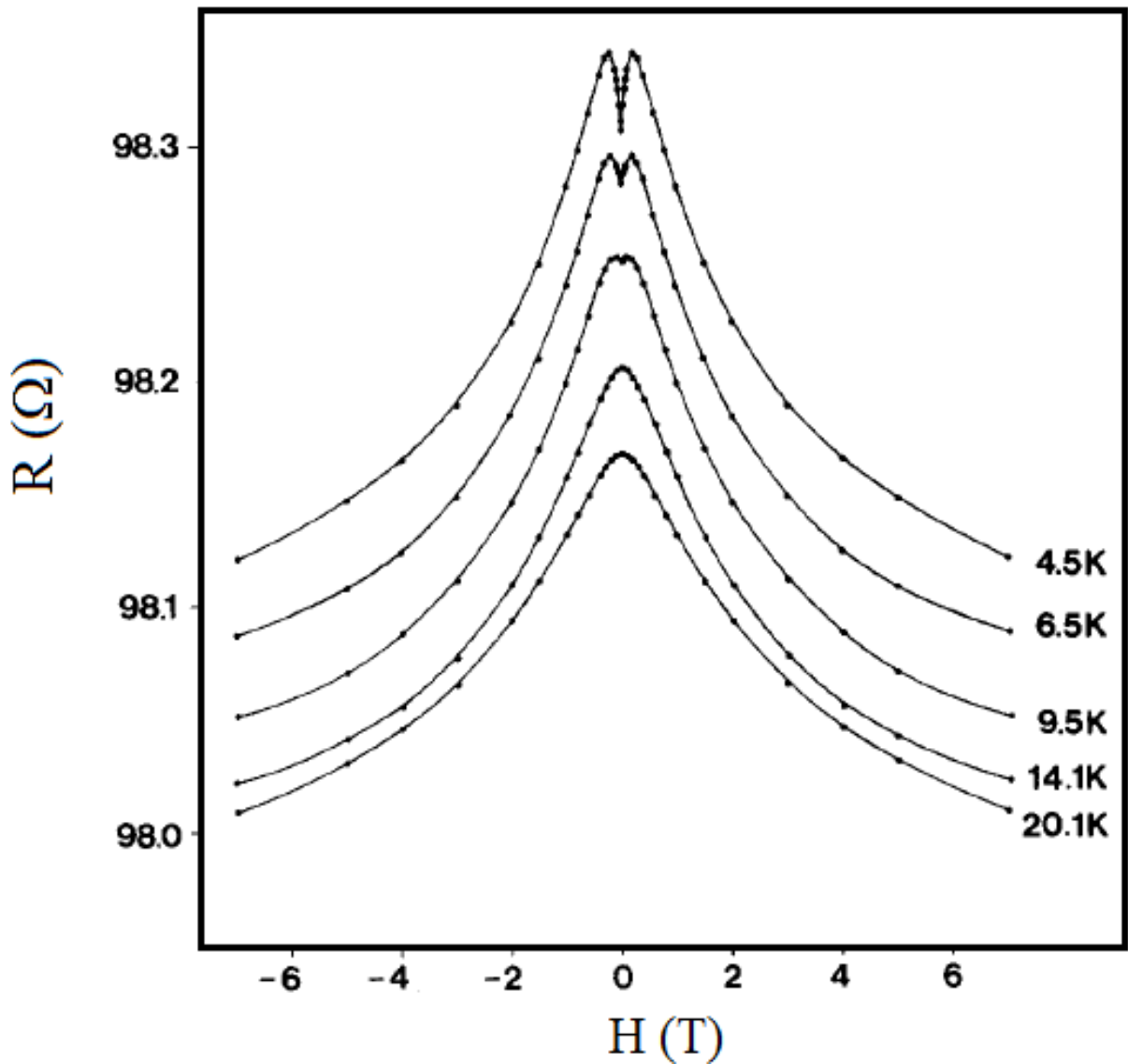


Figura 4.2: Magnetorresistência de um filme fino de cobre em diferentes temperaturas. Observa-se uma transição da magnetorresistência negativa para a positiva à medida que a temperatura diminui (Figura adaptada do trabalho de Bergmann *et al.* [67]).

Segundo o trabalho de Bergmann [67], o acoplamento spin-órbita dos elétrons gera uma rotação relativa de  $2\pi$  entre os spins dos elétrons que seguem as trajetórias opostas descritas na Figura 4.1 (b). Quando uma partícula de spin  $1/2$  como o elétron sofre uma rotação de  $2\pi$ , a parte de espinores da sua função de onda muda de sinal. Sendo assim, a interferência entre os elétrons que transitam nos sentidos opostos das trajetórias fechadas é totalmente destrutiva. O elétron tende a se propagar no material sem ser retroespalhado, e como consequência a resistência elétrica diminui. Esse fenômeno é conhecido como anti-

localização fraca e também exige que as funções de onda permaneçam coerentes durante toda a trajetória fechada. Sendo assim, ao aplicarmos um campo magnético normal à superfície da amostra, a resistência elétrica inicialmente sobe para campos fracos, até que o efeito de anti-localização seja eliminado. Ou seja, surge uma magnetorresistência positiva associada à anti-localização fraca. A medida que o campo magnético continua a aumentar, a resistência elétrica volta a diminuir devido à localização fraca. Na Figura 4.2 esse comportamento é observado para temperaturas de 4,5 a 9,5 K.

## 4.1.2 Localização Fraca no Grafeno

Devido a estrutura de espinores dos portadores de carga no grafeno, o fenômeno de localização fraca nesse material é diferente daquele que ocorre em outros sistemas bidimensionais. Como vimos na Seção 1.3, uma rotação de  $2\pi$  do pseudospin, dentro de um mesmo vale, determina um acréscimo de  $\pi$  à fase da função de onda eletrônica. Portanto, ao percorrer caminhos fechados e opostos, como o ilustrado na Figura 4.1 (b), os dois elétrons no grafeno sofrem uma rotação relativa total de  $2\pi$  e se interferem destrutivamente, eliminando qualquer probabilidade de retroespalhamento. Sendo assim, espera-se observar um efeito de anti-localização fraca para os elétrons devido exclusivamente à natureza de espinores das suas funções de onda [66]. O termo de anti-localização que poderia ser atribuído à interação spin-órbita no grafeno é desprezível, uma vez que a massa do átomo de carbono é muito pequena [66,69-71].

O processo que gera a anti-localização descrita acima ocorre para o espalhamento coerente do pseudospin dentro de um mesmo vale. Porém, na maioria das amostras de grafeno, defeitos da ordem do parâmetro de rede quebram a quiralidade dentro do vale devido às colisões elásticas [69,71-73], enquanto as ondulações que ocorrem na superfície do material destroem a informação de fase dos elétrons [74]. Esses defeitos eliminam a coerência do espalhamento dos pseudospins e são caracterizados pela taxa de espalhamento  $\tau_s^{-1}$  [73,75]. Estudos recentes, tanto teórico quanto experimentais, demonstram que a anisotropia da estrutura de bandas, conhecida como *trigonal warping*, também é determinante para a perda de coerência de fase do pseudospin. Esse processo ocorre a uma taxa  $\tau_w^{-1}$  [57,71,75,76]. Dessa forma, podemos escrever o tempo de espalhamento intravale como  $\tau_*^{-1} = \tau_s^{-1} + \tau_w^{-1}$ . Esses efeitos em conjunto são aleatórios e eliminam a coerência das funções de onda no

caminho fechado, suprimindo qualquer efeito de interferência quântica. Assim, no grafeno não se observaria a localização fraca nem a anti-localização fraca [72].

A existência de dois vales no espaço recíproco do grafeno reestabelece as condições para a observação de efeitos de interferência. O espalhamento elástico em defeitos de curto alcance, como vacâncias e as bordas da amostra, pode promover um elétron do vale K para o vale K', a uma taxa de espalhamento intervale  $\tau_{iv}^{-1}$  [66,71]. Uma vez que esses vales apresentam quiralidade e *warping* opostos, não há perda da informação de fase. Como vimos na Seção 1.3, o retroespalhamento entre esses dois vales não viola a conservação do pseudospin e portanto a localização fraca passa a ser permitida [66,69].

Os fenômenos de interferência dos portadores de carga no grafeno não dependem apenas do tempo de coerência de fase  $\tau_\phi$ , mas dependem também dos tempos de espalhamento elásticos, caracterizados por  $\tau_*$  e  $\tau_{iv}$ . A relação entre esses tempos de espalhamento define se será observado algum efeito de localização fraca, anti-localização fraca ou nenhum efeito de interferência [25,66,69,71]. A teoria da localização fraca para o grafeno, desenvolvida no trabalho teórico de McCann *et al.*, prevê que para campos magnéticos baixos a correção para a condutividade é dada por [71]

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{\pi h} \left( F\left(\frac{\tau_B^{-1}}{\tau_\phi^{-1}}\right) - F\left(\frac{\tau_B^{-1}}{\tau_\phi^{-1} + 2\tau_{iv}^{-1}}\right) - F\left(\frac{\tau_B^{-1}}{\tau_\phi^{-1} + \tau_{iv}^{-1} + \tau_*^{-1}}\right) \right), \quad 4.2$$

onde  $\tau_B^{-1} = 4eDB/\hbar$ ,  $D$  é a constante de difusão e  $F(z) = \ln z + \psi(0.5 + z^{-1})$ , em que  $\psi$  é a função digama [77].

## 4.2 Localização Forte

A localização fraca é um fenômeno que surge da interferência entre os elétrons que se propagam como funções de onda delocalizadas em um material, onde a desordem gerada por defeitos não é muito intensa (Figura 4.3 (a)). Esse fenômeno gera uma pequena correção para a condutividade prevista pelo modelo semiclássico de Boltzmann para um transporte difusivo.

No entanto, em 1958 Anderson [78] mostrou que quando a distribuição dos potenciais de defeitos é muito aleatória, gerando uma desordem intensa, as funções de onda se

interferem mutuamente e podem gerar estados com energias bem definidas com um comprimento de localização  $\xi$ , como ilustrado na Figura 4.3 (b).

Como veremos na próxima seção, esse fenômeno é conhecido como localização forte e muda drasticamente as propriedades de transporte quando há muita desordem em um material.

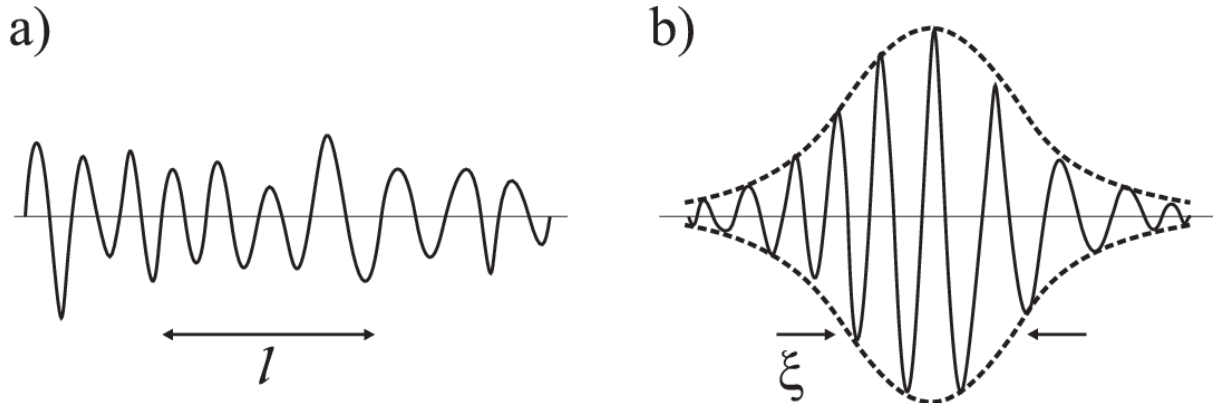


Figura 4.3: a) Função de onda estendida com livre caminho médio  $l$ . b) Estado localizado espacialmente com comprimento de localização  $\xi$ .

## 4.3 Comportamentos Metálico e Isolante

### 4.3.1 Transporte Difusivo e Transporte por *Hopping* no Grafeno

Nós vimos na Seção 1.1, que as bandas de condução e de valência do grafeno se encontram somente em um ponto conhecido como o ponto de Dirac. Dessa forma, o grafeno não possui um *gap* de energia separando essas duas bandas e é portanto definido como um semimetal. A sua densidade de estados para valores baixos de energia (até  $\sim 1\text{eV}$ ) segue o comportamento linear dado por (Apêndice A.4)

$$D(E) = \frac{2|E|}{\pi(\hbar v_F)^2} \quad 4.3$$

A Figura 4.4 (a) mostra um diagrama esquemático com as bandas de condução e de valência e com a densidade de estados em função da energia para o grafeno. Uma das características mais notáveis da Equação 4.3 é que a densidade de estados no ponto de Dirac é nula. Ou seja, não há estados disponíveis para o transporte elétrico nesse ponto, e assim espera-se uma resistividade infinita para o grafeno em  $E = 0$ . Porém, nas medidas experimentais é possível observar uma condutividade mínima em torno de  $4e^2/h$  no ponto de Dirac, que é praticamente independente da temperatura (ver Figura 3.3). Trabalhos teóricos e experimentais têm demonstrado que a existência desse valor mínimo de condutividade é atribuído à presença de “poças” de cargas que ficam aprisionadas em regiões aleatórias do grafeno, devido as imperfeições da rede como ondulações, defeitos cristalinos e impurezas. Essas cargas criam pequenas flutuações da energia de Fermi em torno do ponto de Dirac e assim permitem o transporte elétrico nesse ponto.

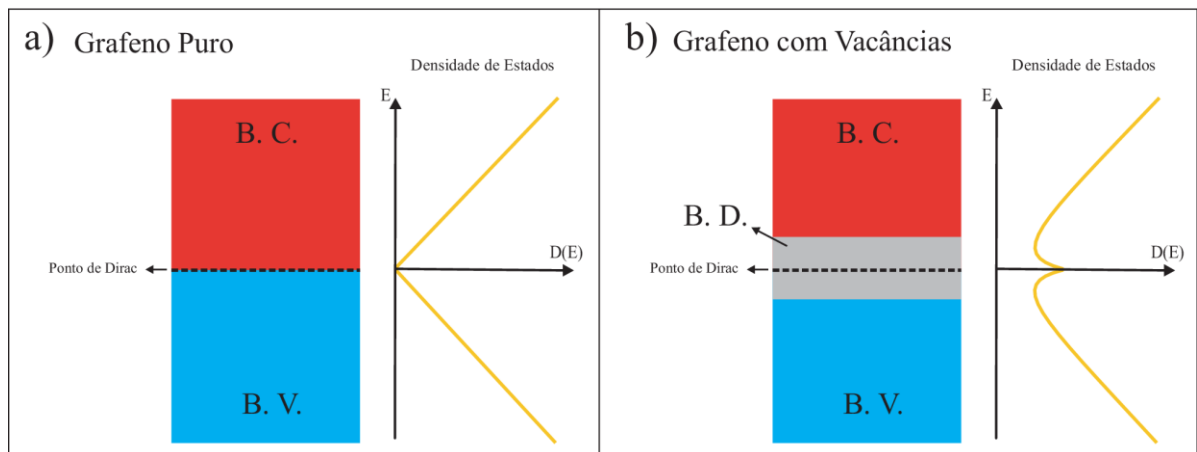


Figura 4.4: a) Diagrama simplificado das bandas de condução e de valência para o grafeno puro. A densidade de estados do grafeno é linear para valores baixos de energia, e seu valor é nulo para o ponto de Dirac. b) No grafeno com desordem gerada por vacâncias, surge uma densidade de estados diferente de zero no ponto de Dirac.

Como descrito no capítulo anterior, os defeitos introduzidos no grafeno pelo bombardeio com o feixe de íons de hélio introduzem principalmente vacâncias. A medida que a densidade de vacâncias aumenta, o grafeno fica mais desordenado e assim surgem os estados localizados discutidos na seção anterior. Trabalhos teóricos recentes têm demonstrado que a interferência entre os estados localizados aumenta a densidade de estados na vizinhança de  $E = 0$ , sendo que no próprio ponto de Dirac a densidade de estados deixa de ser nula para o grafeno com vacâncias (Figura 4.4 (b)). Podemos assim relacionar essa nova densidade de

estados a uma pequena banda de defeitos em torno do ponto de Dirac, com estados localizados que são disponíveis para o transporte de carga.

Chamaremos de  $E_c$  o limiar de energia que separa a banda de defeitos da banda de condução, como ilustra a Figura 4.5. Quando  $E_F > E_c$ , há uma grande quantidade de estados estendidos disponíveis para o transporte de carga. Nessa condição, os portadores de carga difundem pelo grafeno num regime metálico. Porém, quando  $E_F < E_c$  apenas os elétrons com energia térmica suficiente para ir da banda de defeitos para a banda de condução atingem os estados estendidos para o transporte difusivo. Há ainda a possibilidade de um elétron não ter energia térmica suficiente para ser excitado da banda de defeitos para banda de condução, mas ter energia suficiente para transitar de um estado localizado para outro estado localizado, dentro da própria banda de defeitos. Nessas condições, o transporte de carga ocorre através de “saltos” entre os estados localizados, em um regime conhecido como *hopping* [79,80].

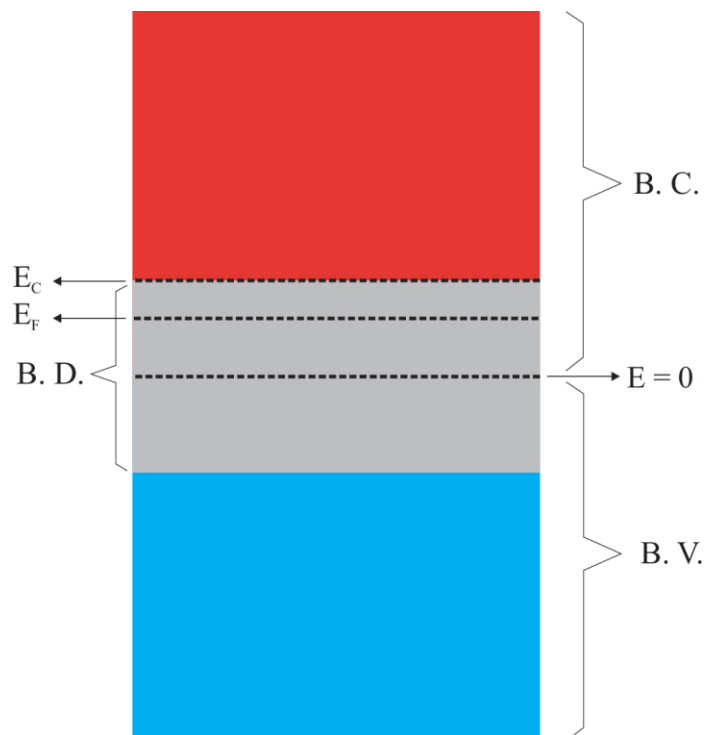


Figura 4.5: Nível de Fermi ( $E_F$ ) dentro da banda de defeitos (B. D.).  $E_c$  é o limiar que separa os estados localizados dos estados estendidos. B. C. e B. V. são as bandas de condução e de valência, respectivamente.



O trabalho de Mott [81] propôs que a dependência da resistividade com a temperatura no regime de *hopping* muda com o intervalo de temperatura observado. Em temperaturas altas, mas insuficientes para levar o elétron da banda de defeitos para a banda de condução, o transporte ocorre em um regime conhecido como *hopping* de primeiros vizinhos (HPV), no qual o elétron “pula” de um estado localizado para o seu vizinho mais próximo. Nesse regime, a resistividade segue uma lei de potência caracterizada por  $\ln \rho \propto T^{-1}$ . À medida que a temperatura diminui, a ativação térmica passa a competir com o tunelamento no processo de transição entre os estados localizados. Nesse novo regime, o elétron em um estado localizado alcança distâncias além dos primeiros vizinhos ao “saltar” para outro estado localizado. Esse processo é conhecido como *hopping* de alcance variável de Mott (HAVM) e determina a lei de potência  $\ln \rho \propto T^{-1/3}$ . Quando o elétron “salta” de um nível preenchido para outro vazio, ele cria um par elétron-buraco que se interage eletrostaticamente. Essa interação anula a densidade de estados no nível de Fermi e cria um *gap* coulombiano de energia  $\Delta E$  em torno de  $E_F$ , como ilustra a Figura 4.6.

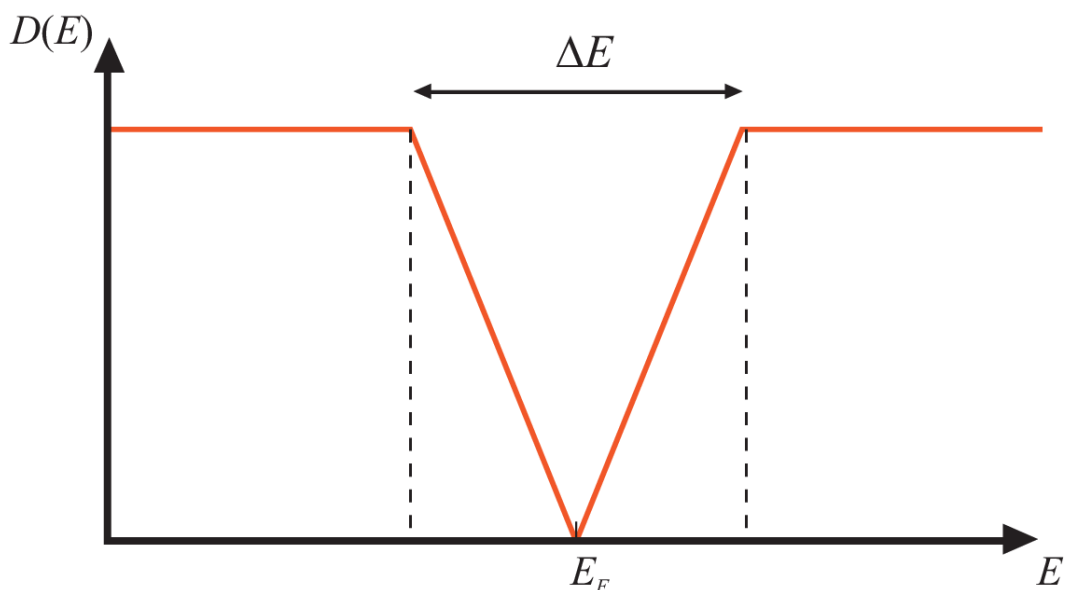


Figura 4.6: Deformação da densidade de estados próximo ao nível de Fermi e criação do *gap* coulombiano  $\Delta E$  devido a interação eletrostática elétron-buraco.

O regime de Mott é independente de  $\Delta E$  e ocorre quando o elétron tem energia térmica suficiente para ser promovido para fora desse *gap* coulombiano, ou seja, quando  $k_B T > \Delta E$ . Efros e Shklovskii mostraram que no caso contrário, ou seja, em temperaturas suficientemente baixas onde  $k_B T < \Delta E$ , o *gap* coulombiano se torna importante no processo de *hopping*. A resistividade então passa a seguir uma lei de potência do tipo  $\ln \rho \propto T^{-1/2}$ , em um regime conhecido como *hopping* de alcance variável de Efros-Shklovskii (HAVES).

A definição dos regimes de difusão e de *hopping* nos ajuda a avaliar se o transporte no grafeno tem um caráter metálico ou isolante. O comportamento metálico é caracterizado por um regime difusivo, inclusive para temperaturas baixas. Segundo o trabalho de Ioffe e Regel [82], o comportamento metálico ocorre com uma condutividade mínima e não nula quando a temperatura tende a zero. Já para o transporte por *hopping*, a energia necessária para realizar os “saltos” entre os estados localizados varia com a temperatura. No limite  $T \rightarrow 0$ , a energia disponível para transição entre os estados tende a zero, de forma que  $\sigma \rightarrow 0$  [82-84]. Esse é um comportamento típico de um material isolante [85].

### 4.3.2 Transição entre os Comportamentos Metálico e Isolante no Grafeno

O efeito de localização depende da relação entre  $\xi$  e  $L_\phi$  [62]. A localização é fraca quando  $\xi > L_\phi$ . Nesse caso, para o grafeno, temos  $\sigma > 4e^2/h$ , e é observado um comportamento metálico. A medida que os estados ficam muito localizados, o comprimento de localização fica comparável ao comprimento de coerência de fase. Assim, dizemos que um estado está fortemente localizado quando  $\xi < L_\phi$ . Um desvio considerável da Lei de Ohm passa ser observado, e temos  $\sigma < 4e^2/h$  com um regime isolante.

Como pode ser observado na Figura 3.3, na região livre (F), o valor do mínimo da condutividade  $\sigma_{\min} \approx 4e^2/h$  permaneceu constante com a temperatura, que é o comportamento típico para dispositivos de grafeno [84]. Para as regiões bombardeadas, porém, o resultado observado é diferente. À medida que se aumenta a densidade de defeitos no grafeno, observa-se que o valor da condutividade mínima diminui com a temperatura e, para baixas densidades de portadores, torna-se menor que o limiar  $\sigma_{\min} \approx 4e^2/h$ , como pode ser visto nas Figuras 3.3

(b, c, d). Quanto maior a densidade de defeitos no material, mais rapidamente a condutividade tende a zero, indicando uma transição do comportamento metálico para o comportamento isolante [59].

## 4.4 Medidas de Magnetocondutividade

Para avaliarmos o magnetotransporte no grafeno modificado pelos padrões produzidos com feixe de íons de hélio, nós realizamos diversas medidas da magnetocondutividade nas regiões F, D1, D2 e D3 da amostra descrita na Seção 2.3, para temperaturas entre 1,8 e 110 K e para tensões de porta de 0 a 30 V. Algumas dessas medidas estão mostradas na Figura 4.7 [86].

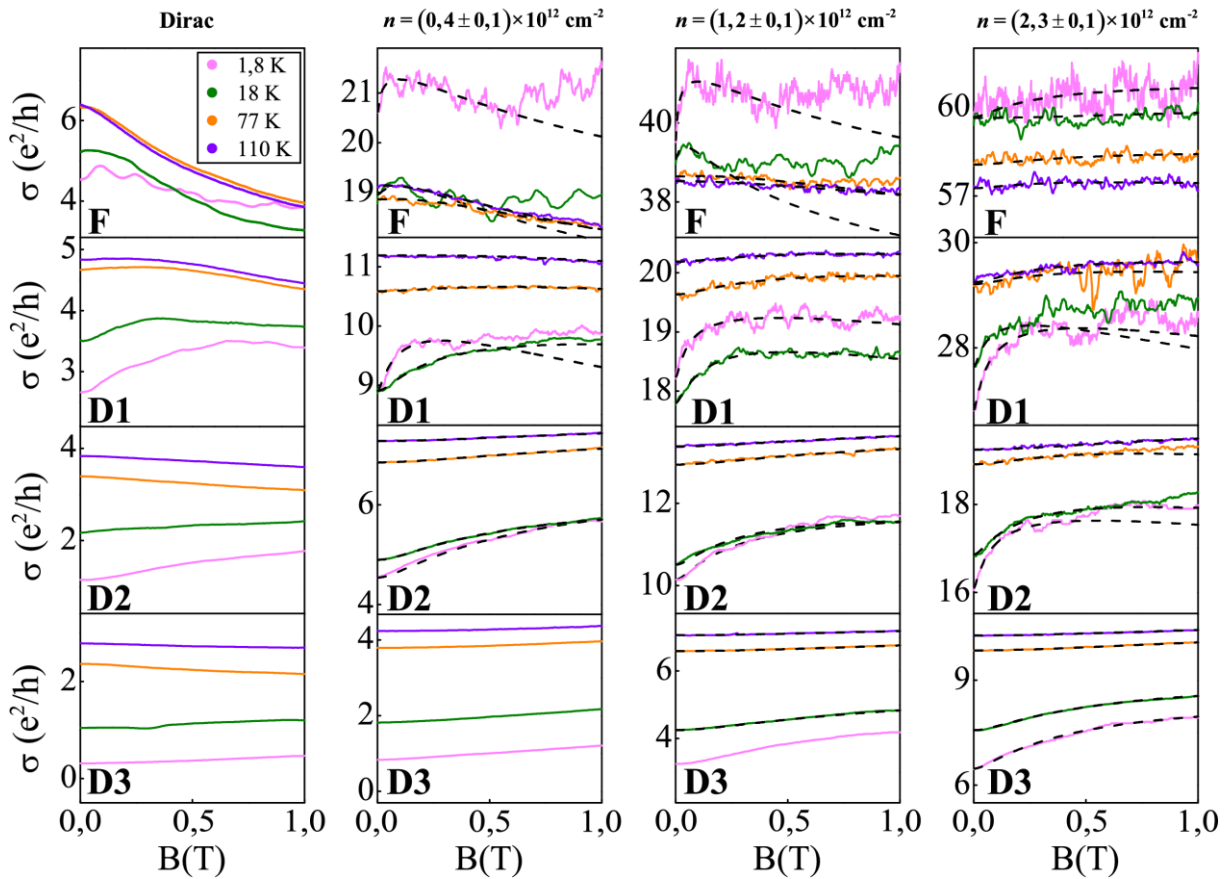


Figura 4.7: Magnetocondutividade para as regiões F, D1, D2 e D3 para diferentes tensões de porta. As linhas pontilhadas são os ajustes dos dados experimentais usando a Equação 4.2.

Nós aplicamos a teoria da localização fraca de McCann *et al.* no ajuste das curvas de  $\sigma$  versus  $B$  para  $\sigma > 4e^2/h$ ; as curvas desses ajustes correspondem às linhas tracejadas na Figura 4.7. Para as regiões onde  $\sigma < 4e^2/h$ , a teoria de localização fraca não se aplica, pois os estados estão fortemente localizados [62,87,88] e o ajuste com a Equação 4.2 não pode ser usado.

Os ajustes foram feitos para campos magnéticos de até 1 Tesla, onde não são observadas as oscilações de Shubnikov-de Hass e, portanto, apenas a correção devido à localização fraca foi considerada na dependência com o campo magnético. Nós usamos valores conhecidos da literatura para os tempos de espalhamento característicos dos portadores de carga no grafeno como uma referência para os ajustes dos nossos resultados experimentais [62,69,75]. Para o grafeno puro, em uma temperatura de  $\sim 10$  K e em uma densidade de portadores de  $\sim 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>, o tempo de coerência de fase é  $\sim 1$  ps, o tempo de espalhamento intervale é de  $\sim 1$  ps e o tempo de espalhamento intravale é da ordem de  $\sim 0,1$  ps. A partir dessas referências, nós ajustamos os dados experimentais à Equação 4.2 e obtivemos os tempos de espalhamento  $\tau_*$ ,  $\tau_{iv}$  e  $\tau_\phi$  para diferentes temperaturas, densidades de defeitos e densidade de portadores, como mostra a Figura 4.8. Todos os tempos de espalhamento diminuem a medida que a densidade de linhas de defeitos aumenta. Já a temperatura tem um efeito expressivo apenas em  $\tau_\phi$ , e não afeta significativamente os tempos  $\tau_*$  e  $\tau_{iv}$ . Esses últimos são sensíveis à densidade de portadores.

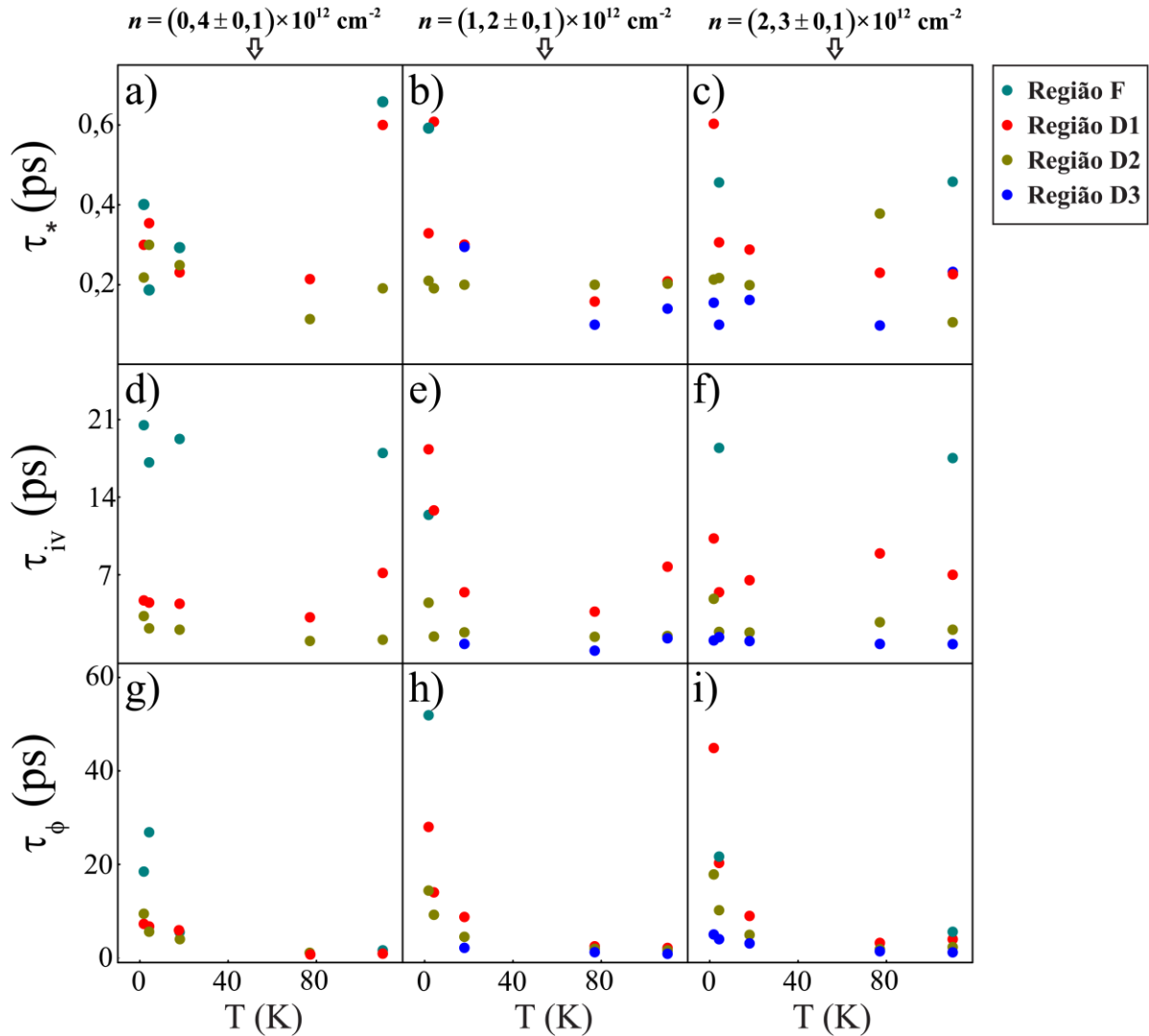


Figura 4.8: De cima para baixo: tempo de espalhamento intravale, tempo de espalhamento intervalle e tempo de coerência de fase, como uma função da temperatura para as diferentes regiões e para diferentes densidades de portadores.

Nas próximas seções, analisaremos como os resultados desses ajustes da condutividade em diferentes regimes de transporte, com base na teoria de localização fraca, explicam a suave transição entre os comportamentos metálico e isolante como uma função da densidade de defeitos no grafeno. Finalmente, discutiremos os resultados referentes às correções que devem ser incluídas na condutividade devido à interação elétron-elétron e ao efeito Kondo, em função da densidade de defeitos no grafeno.

### 4.4.1 Competição entre os Espalhamentos Intervale e Intravale

Para entendermos a relação entre os tempos de espalhamento  $\tau_*$ ,  $\tau_{iv}$  e  $\tau_\phi$  podemos avaliar a Equação 4.2 no limite de campo magnético baixo. Nesse limite,  $F(z) \approx \frac{z^2}{24}$  e a Equação 4.2 pode ser escrita como [69]

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{24\pi h} \left( \frac{4eDB\tau_\phi}{\hbar} \right)^2 \left( 1 - \frac{1}{(1 + 2\tau_\phi/\tau_{iv})^2} - \frac{2}{(1 + \tau_\phi/\tau_{iv} + \tau_\phi/\tau_*)^2} \right) \quad 4.4$$

O sinal de  $\Delta\sigma$  determina se a correção na condutividade é devido a localização fraca ou devido a anti-localização fraca. Um valor de temperatura baixo (da ordem de dezenas de Kelvin), onde  $\tau_\phi$  é maior, e uma densidade de portadores alta (longe do ponto de Dirac), onde  $\tau_{iv}$  é menor, favorecem o espalhamento coerente intervalas. Essas condições eliminam os termos negativos da Equação 4.4, de forma que  $\Delta\sigma$  é positivo, ou seja, observa-se uma localização fraca, como foi discutido na Seção 4.1. Do contrário, em temperaturas maiores ( $\sim 100$  K) e próximo ao ponto de Dirac, o espalhamento intravale é favorecido, de maneira que os termos negativos da Equação 4.4 dominam e produzem um  $\Delta\sigma$  negativo, ou seja, espera-se uma anti-localização fraca nessas condições. A introdução de defeitos na amostra pelo feixe de íons de hélio faz aumentar principalmente a taxa de espalhamento intervalas, de forma que o efeito de localização fraca no grafeno se intensifica [89-91].

A Figura 4.9 mostra a relação entre as razões  $\tau_\phi/\tau_{iv}$  e  $\tau_\phi/\tau_*$ , para diferentes temperaturas, densidades de portadores e para as regiões F, D1, D2 e D3 da amostra bombardeada com feixe de íons de hélio. As linhas contínuas da figura demarcam a transição da localização fraca para a anti-localização fraca, ou seja, equivalem ao valor nulo da Equação 4.4. Podemos observar por essa figura que para uma pequena densidade de portadores ( $\tau_{iv}$  maior) e para temperaturas mais altas ( $\tau_\phi$  menor), há uma tendência em sair do comportamento de localização fraca e entrar no comportamento de anti-localização fraca.

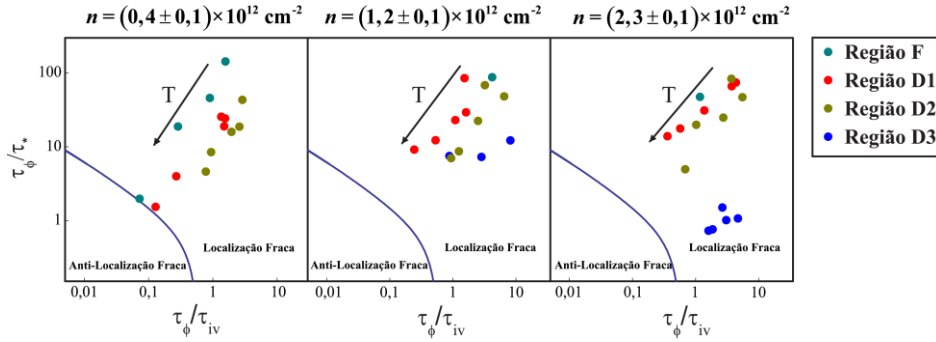


Figura 4.9: Gráfico de  $\tau_\phi/\tau_{iv}$  versus  $\tau_\phi/\tau_*$ . A linha contínua indica onde ocorre a transição entre a localização fraca e anti-localização fraca. As setas indicam o sentido de aumento da temperatura.

#### 4.4.2 Processo de Decoerência no Grafeno

Os valores de  $\tau_\phi$  obtidos acima nos ajudaram a entender o processo de decoerência dos elétrons no grafeno. Para isso, nós investigamos a dependência dos valores experimentais da taxa de espalhamento inelástico ( $\tau_\phi^{-1}$ ) com a temperatura, como mostra a Figura 4.10. As linhas contínuas da figura são os ajustes dos resultados experimentais, que demonstram que  $\tau_\phi^{-1}$  é diretamente proporcional à temperatura para todas as regiões do dispositivo (F, D1, D2 e D3) e para as diferentes densidades de portadores.

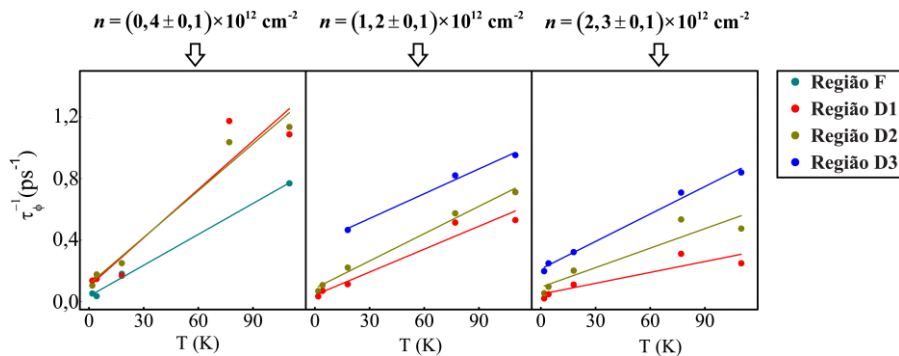


Figura 4.10: Valores de  $\tau_\phi^{-1}$  para temperaturas entre 1,8 e 110 K, obtidos dos ajustes das medidas de magnetocondutividade usando a teoria de localização fraca para o grafeno. As linhas contínuas são os ajustes dos resultados experimentais, nas diferentes densidades de portadores. Da esquerda para a direita são as diferentes densidades de portadores.

O espalhamento elétron-fônon é uma das possibilidades para explicar o comportamento linear de  $\tau_\phi^{-1}$  com  $T$  mostrado na Figura 4.10. De fato, trabalhos recentes têm mostrado que o espalhamento inelástico elétron-fônon ocorre a uma taxa que varia linearmente com a temperatura, de acordo com a relação abaixo [68,86,88]

$$\tau_{e-f}^{-1} = \frac{1}{\hbar^3} \frac{E_F}{4v_F^2} \frac{D_a^2}{\rho_g v_f^2} k_B T \quad 4.5$$

onde  $\tau_{e-f}^{-1}$  é a taxa de espalhamento elétron-fônon,  $v_F$  é a velocidade de Fermi,  $\rho_g$  é a massa específica do grafeno e  $D_a$  é uma constante que depende da deformação elástica do grafeno [69,89,91]. Assumindo que o espalhamento elétron-fônon seja a principal fonte de decoerência, os ajustes das medidas de  $\tau_\phi^{-1}$  versus  $T$  com o modelo descrito pela Equação 4.4, fornecem valores de  $D_a$  que variam de  $\sim 20$  eV a  $\sim 60$  eV a medida que a densidade de portadores aumenta. Esses valores estão em desacordo com outros valores descritos na literatura, que preveem um valor de  $D_a$  da ordem de 18 eV para o grafeno. Dessa forma, o espalhamento elétron-fônon não é suficiente para descrever corretamente o processo de decoerência eletrônica no grafeno.

Podemos buscar a explicação para a relação entre  $\tau_\phi^{-1}$  e  $T$  no espalhamento inelástico elétron-elétron no grafeno sob desordem. De fato, trabalhos recentes têm mostrado que esse espalhamento gera um taxa de espalhamento inelástico dada pela relação [69,90]

$$\tau_\phi^{-1} = \beta \frac{k_B T}{2g\hbar} \ln g, \quad 4.6$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $g = \sigma_D \frac{h}{e^2}$  e  $\beta$  é um coeficiente que depende da blindagem eletrônica e é da ordem da unidade para o grafeno [63]. O valor de  $\sigma_D$  corresponde a condutividade medida em uma temperatura de 110 K, onde os efeitos de localização são eliminados. Os valores de  $\beta$  encontrados dos ajustes de  $\tau_\phi^{-1}$  versus  $T$  para todas as regiões, e para densidades de portadores entre  $(0,4 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  e



$(2,3 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  variam entre 0,3 e 0,7. Concluimos assim que o espalhamento elétron-elétron é de fato o principal mecanismo de decoerência em todas as regiões.

# TRANSIÇÃO METAL-ISOLANTE NO GRAFENO INDUZIDA POR DEFEITOS

---

Há vários trabalhos experimentais que estudam os comportamentos metálico e isolante do grafeno intencionalmente modificado por defeitos, tais como, hidrogenação, oxidação, introdução de adatoms ou criação de vacâncias. Na maioria desses trabalhos a desordem introduzida determina o comportamento metálico ou o comportamento isolante, mas são raros os trabalhos onde se observa uma transição suave entre esses comportamentos. Neste capítulo, nós aplicamos a teoria de Mott para o transporte por *hopping* de alcance variável para o grafeno modificado por feixe de íons de hélio e dessa forma obtemos o comprimento de localização  $\xi$ , em todas as regiões de defeitos da amostra descrita no Capítulo 3 (F, D1, D2 e D3) e para diferentes densidades de portadores. Nós comparamos os valores de  $\xi$  com os valores de  $L_\phi$ , de maneira que determinamos o regime de localização (fraca ou forte). A relação entre  $\xi$  e  $L_\phi$  obtida no nosso trabalho é consistente com a transição do comportamento metálico para o comportamento isolante no grafeno, dentro do cenário do transporte por *hopping* que foi descrito no capítulo anterior. Sendo assim, nosso trabalho colabora com um entendimento profundo dos regimes de transporte no grafeno modificado por padrões nanométricos produzidos com feixe de íons de hélio.

## 5.1 Regime de Mott no Grafeno com Defeitos

Como discutimos na Seção 4.3, a resistência para o transporte por *hopping* no grafeno segue a lei de potência descrita pela equação [79,92]

$$R \propto \text{Exp}(T/T_0)^{-\nu}, \quad 5.1$$

onde  $T_0$  é um parâmetro que depende da desordem e  $\nu$  é um expoente que nos materiais bidimensionais vale  $\nu = 1/3$  (HAVM) para temperaturas baixas e  $\nu = 1/2$  (HAVES) quando a interação Coulombiana é muito intensa e cria um *gap* na densidade de estados em temperaturas ainda menores [92]. Segundo o trabalho de Aparecido-Ferreira *et al.* [79], a transição do transporte por HAVM para o transporte por HAVES não é abrupta, sendo que a mudança do coeficiente  $\nu = 1/3$  para o coeficiente  $\nu = 1/2$  ocorre de forma suave a medida que a temperatura diminui. Pensando nessa transição, nós plotamos os gráficos de  $\ln R$  versus  $T^{-1/3}$ , para  $T$  entre 1,8 e 110 K, e assim identificamos em qual intervalo de temperatura o modelo de HAVM se aplica. A Figura 5.1 mostra um exemplo desse procedimento para a densidade de portadores de  $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

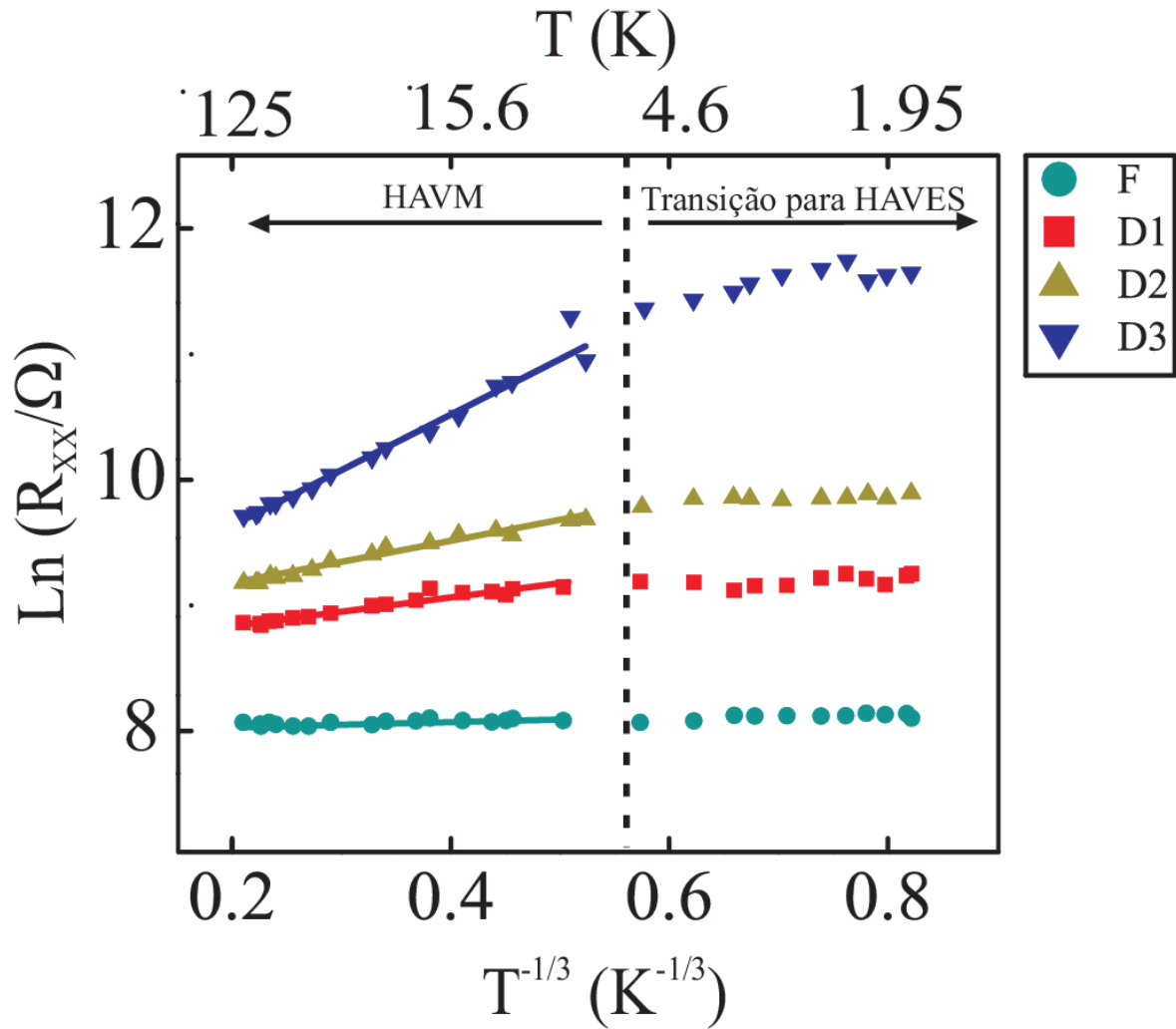


Figura 5.1: Gráfico  $\ln R$  versus  $T^{-1/3}$  para uma densidade de portadores de  $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . A linha tracejada separa o intervalo de temperatura onde se observa o transporte por HAVM da região de transição para o HAVES.

Podemos observar na Figura 5.1 que para temperaturas acima de  $T \approx 7\text{K}$  (linha tracejada), o modelo de Mott se ajusta bem a todos os valores experimentais de  $\ln R$  versus  $T^{-1/3}$ . Abaixo de  $T \approx 7\text{K}$  os dados experimentais não são ajustados nem por  $\nu = 1/3$ , nem por  $\nu = 1/2$ , o que indica que o intervalo de 1,8 e 7 K está dentro da transição do regime de HAVM para o regime de HAVES. Ao aplicarmos o mesmo procedimento para as diferentes densidades de portadores nós observamos que o regime de HAVM ocorre sempre para  $T > 7\text{K}$ , independentemente do valor  $n$ .

Nós ajustamos os valores experimentais de  $\ln R$  versus  $T^{-1/3}$  ao modelo de Mott para diferentes densidades de portadores, como mostra a Figura 5.2. Através desses ajustes nós obtivemos os valores dos parâmetros  $T_0$ . Apenas para regiões livre de defeitos e para altas densidades de portadores o modelo não se ajustou aos dados experimentais.

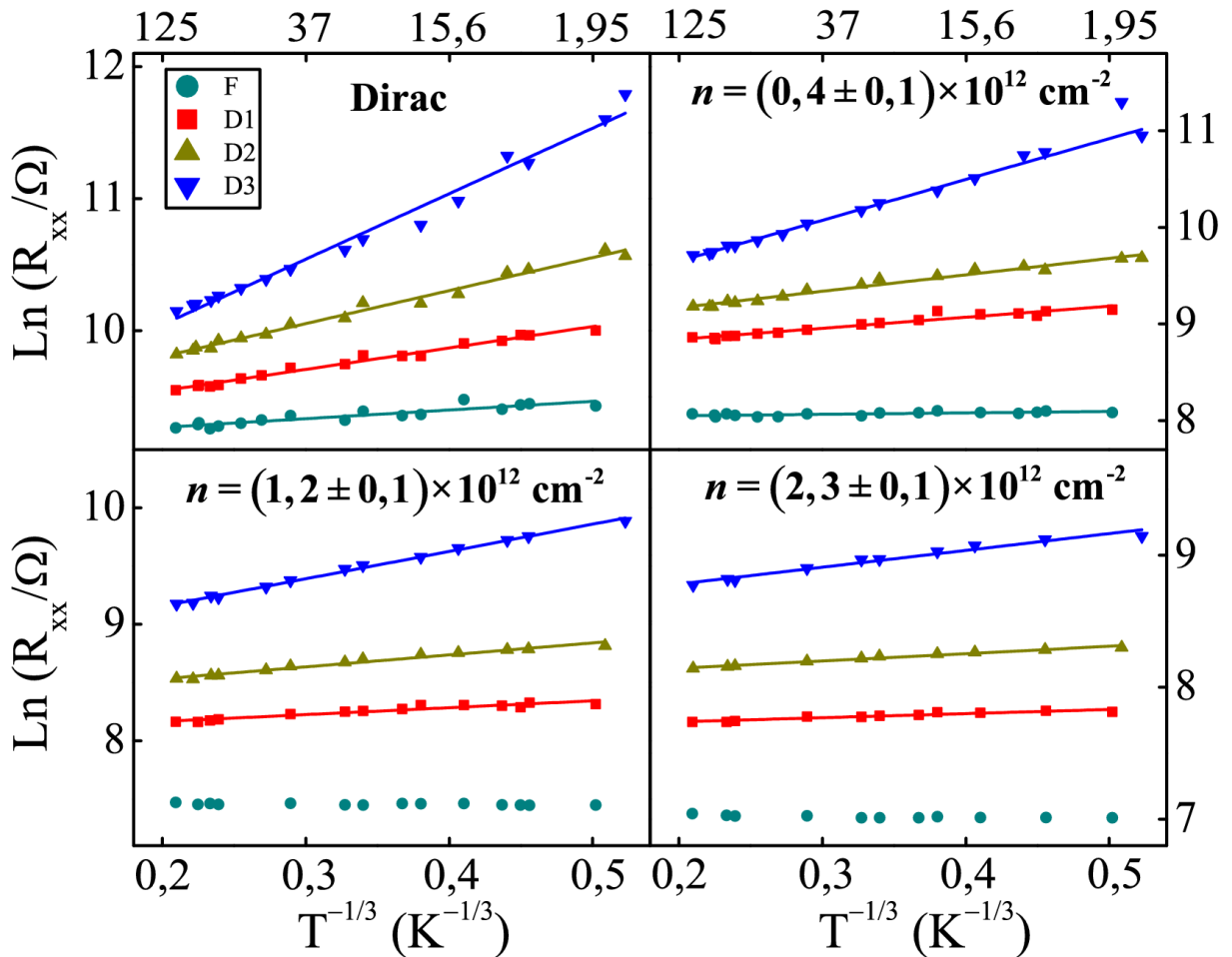


Figura 5.2: Ajuste da resistência para diferentes regiões e densidades de portadores usando a teoria de transporte de Mott para sistemas bidimensionais.

De acordo com trabalhos teóricos, o comprimento de localização no regime de HAVM é dado por [62,87,93]

$$\xi = \sqrt{\frac{\beta_M}{k_B N(E_F) T_0}}, \quad 5.2$$

onde  $N(E_F) = \frac{2\sqrt{n}}{\sqrt{\pi}\hbar v_F}$  é a densidade de estados do grafeno e  $\beta_M = 13,8$  é uma constante teórica obtida para o regime de HAVM em duas dimensões. Com os valores de  $T_0$  obtidos acima, nós calculamos o comprimento de localização  $\xi$  (Equação 5.2) para diferentes valores de densidade de portadores e para as diferentes densidades linhas de defeitos correspondentes à diferentes regiões do dispositivo. Como pode ser observado na Figura 5.3, para a região livre de defeitos, os comprimentos de localização assumem valores muito altos. Por outro lado, a medida que a densidade de defeitos aumenta, os estados ficam mais localizados espacialmente, ou seja, o comprimento de localização diminui como esperado. Observamos também que o comprimento de localização aumenta com a densidade de portadores. Esse comportamento é explicado pelo aumento da blindagem eletrônica dos defeitos a medida que se aumenta o valor de  $n$  [94].

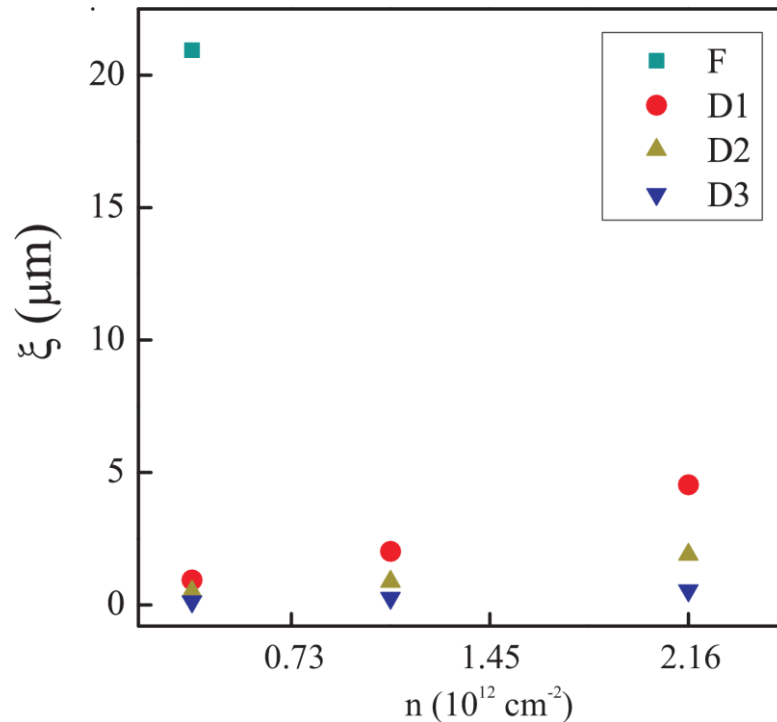


Figura 5.3: Comprimento de localização  $\xi$  em cada região como uma função da densidade de portadores  $n$ .

## 5.2 Transição Metal-Isolante

Como vimos na Seção 4.3, a comparação entre o comprimento de coerência de fase e o comprimento de localização determina o regime de localização no grafeno. O comprimento de coerência de fase pode ser calculado usando a relação  $L_\phi = \sqrt{D\tau_\phi}$ , onde os valores de  $D$  e  $\tau_\phi$  foram obtidos dos ajustes da magnetocondutividade descritos na Seção 4.4. A Figura 5.4 mostra os valores de  $L_\phi$  como uma função da temperatura para as diferentes regiões do dispositivo.

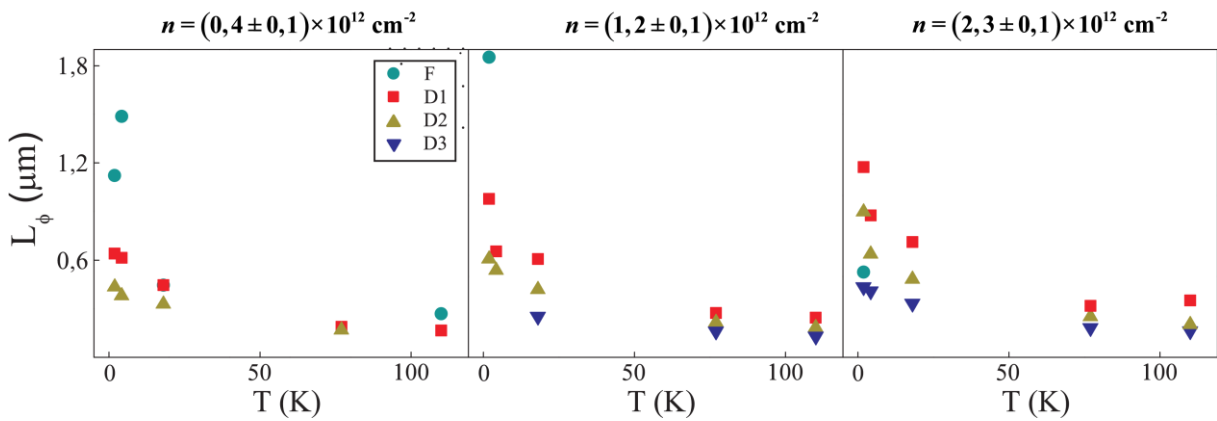


Figura 5.4: Comprimentos de coerência de fase para várias temperaturas e densidades de portadores.

Com os valores de  $L_\phi$  da Figura 5.4 e com o comprimento de localização fraca  $\xi$  obtidos dos ajustes com o modelo de Mott (Figura 5.3), nós construímos na Figura 5.5 o gráfico da razão  $L_\phi/\xi$  versus  $T$  para todas as regiões do dispositivo e para diferentes densidades de portadores. A linha tracejada demarca a fronteira que separa o regime de localização fraca ( $\xi > L_\phi$ ) do regime de localização forte ( $\xi < L_\phi$ ).

A transição do regime metálico para o regime isolante, descrita na Seção 4.3, deve ser entendida como o comportamento conjunto dos comprimentos de coerência de fase e de localização. A relação entre esses dois comprimentos característicos é uma função da temperatura, da densidade de defeitos e da densidade de portadores.

O aumento da temperatura implica em um acréscimo na taxa de espalhamento inelástico elétron-elétron, de forma que o elétron perde a sua informação de fase para

distâncias menores, ou seja, o valor de  $L_\phi$  diminui a medida que a temperatura aumenta. Portanto, a medida que  $T$  cresce há uma diminuição da razão  $L_\phi/\xi$ , e assim tende a ocorrer uma transição no sentido da localização forte para a localização fraca.

A densidade de defeitos tem como consequência o aumento da desordem no grafeno e portanto gera uma diminuição do comprimento de localização. Como efeito, a razão  $L_\phi/\xi$  cresce a medida que a densidade de defeitos aumenta e a localização forte predomina [83].

A medida que a densidade de portadores aumenta intensifica-se também a blindagem eletrônica que oculta os defeitos [94]. Assim, a localização eletrônica tende a ser fraca a medida que  $n$  aumenta, pois a razão  $L_\phi/\xi$  fica menor.

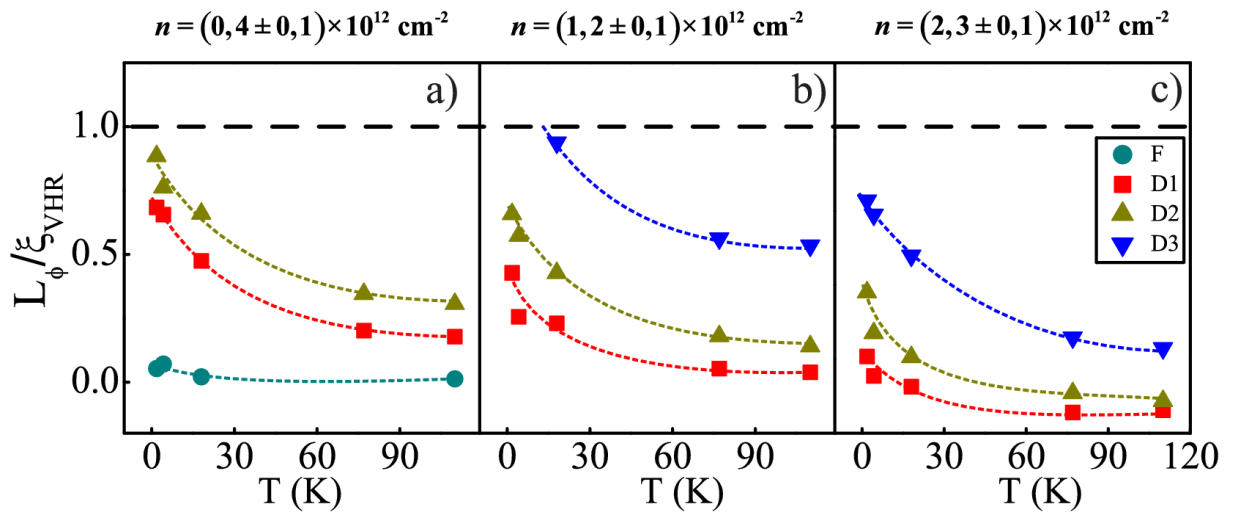


Figura 5.5: Dependência de  $L_\phi/\xi$  com  $T$  para: a)  $n = (0,4 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , b)  $n = (1,2 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  e c)  $n = (2,3 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . A linha tracejada preta demarca o ponto onde ocorre a transição da localização fraca para a localização forte. As linhas tracejadas coloridas são guias para os olhos.

Comparando a Figura 5.5 com a Figura 3.3, nós concluímos que a razão  $L_\phi/\xi$  é menor que 1 exatamente para os pontos onde  $\sigma > 4e^2/h$ . Observamos também que nas regiões onde a condutividade tende a zero rapidamente, principalmente para a região D3 e próximo ao ponto de Dirac, se tem um comportamento isolante para o grafeno, e assim predomina-se a localização forte, ou seja, a razão  $L_\phi/\xi$  atravessa o limiar  $L_\phi/\xi = 1$ . Para as regiões onde o caráter é metálico, temos sempre  $L_\phi/\xi < 1$  quando a temperatura diminui.

# INTERAÇÃO ELÉTRON-ELÉTRON E EFEITO KONDO NO GRAFENO BOMBARDEADO POR FEIXE DE ÍONS DE HÉLIO

---

Mostramos neste capítulo que a localização fraca discutida no Capítulo 4 não é suficiente para explicar a variação da condutividade com a temperatura para o grafeno bombardeado por feixe de íons de hélio. Para descrever corretamente a condutividade medida nesse sistema, nós incluímos as correções logarítmicas devido à interação elétron-elétron e devido ao efeito Kondo. Nesse último, os defeitos no grafeno se comportam como momentos magnéticos que interagem com os elétrons de condução e assim modificam a condutividade do material. Os resultados que nós obtivemos enriquecem as discussões recentes acerca das correções logarítmicas para a condutividade do grafeno intencionalmente modificado.

## 6.1 Contribuição do Espalhamento Elétron-Fônon para a Condutividade

Além do espalhamento elástico que define a condutividade clássica de Drude, o espalhamento elétron-fônon deve ser levado em consideração no transporte de carga no grafeno. A correção na resistividade devido ao espalhamento elétron-fônon é descrita pela teoria de Boltzmann para o transporte, seguindo a equação abaixo para a interação entre elétrons e fônons acústicos [89,91,95]



$$\rho_{e-f}(T) = \frac{1}{\pi} \frac{D_a^2 E_F^2}{\rho_s v_f \hbar^3 v_F^3} \int_0^\pi \frac{2v_f \hbar k_F}{T k_B} \cos^2 \frac{\theta}{2} \sin^4 \frac{\theta}{2} \sinh^{-2} \left( \frac{2v_f \hbar k_F}{T k_B} \sin \frac{\theta}{2} \right) d\theta \quad 6.1$$

onde  $\theta$  é o ângulo de espalhamento,  $v_f \approx 2 \times 10^4$  m/s é a velocidade do som no grafeno e  $\rho_s = 7,6 \times 10^{-7}$  kg.m<sup>-2</sup> é a densidade do grafeno [89]. Através da integração numérica da Equação 6.1 nós obtivemos os valores da resistividade devido ao espalhamento elétron-fônon, para diferentes densidades de portadores. Esses valores estão plotados na Figura 6.1 em função da temperatura.

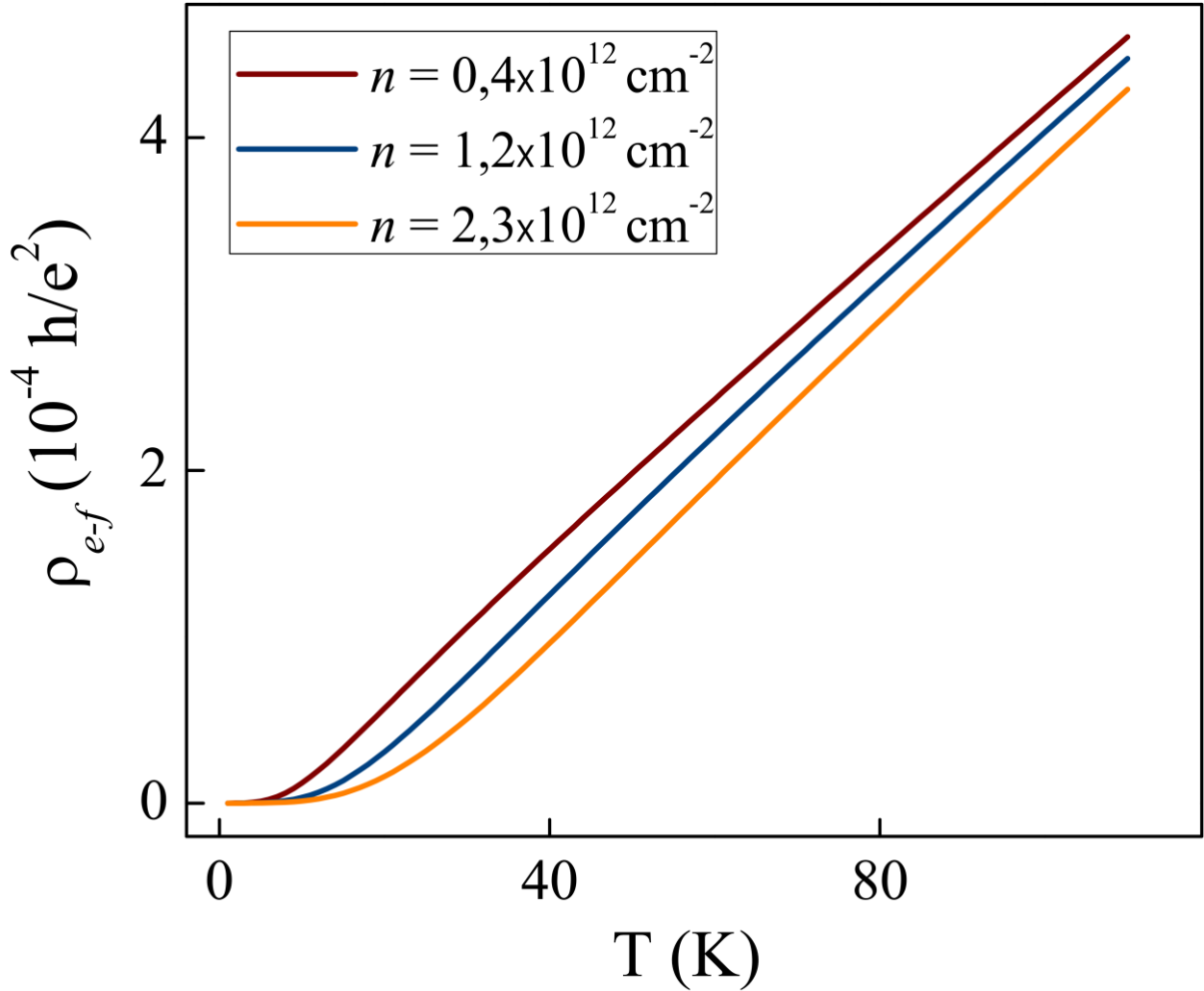


Figura 6.1: Cálculo numérico da contribuição do espalhamento elétron-fônon para a resistividade em função da temperatura (Equação 6.1).

Para contabilizar os termos clássicos de espalhamento e as correções quânticas, a resistividade  $\rho$  da amostra para campo magnético nulo pode ser escrita como

$$\rho(V_g, T) = \rho_D(V_g) + \rho_{e-f}(T) + \delta\rho \quad 6.2$$

onde  $\rho_D$  e  $\rho_{e-f}$  são as contribuições clássicas de Drude e do espalhamento elétron-fônon, respectivamente, e  $\delta\rho$  engloba as correções quânticas que não são contempladas pelos modelos clássicos de transporte.

A Figura 6.2 mostra os valores medidos da resistividade  $\rho$  para cada região do dispositivo em função da temperatura e para diferentes densidades de portadores. Em cada gráfico as linhas tracejadas indicam a contribuição  $\rho_{e-f}$  devido ao espalhamento elétron-fônon. Para auxiliar a visualização da importância do espalhamento elétron-fônon na resistividade total, em cada gráfico, as curvas de  $\rho_{e-f}$  foram normalizadas em relação ao valor da resistividade para a menor temperatura medida. A contribuição do termo  $\rho_{e-f}$  para a condutividade é mais importante quando a densidade de portadores é alta e para uma baixa densidade de defeitos, como pode ser observado na Figura 6.2 (m). À medida que se aumenta a densidade de defeitos, a contribuição do espalhamento elétron-fônon para a resistividade total diminui, como pode ser visto, por exemplo, na última linha da Figura 6.2 (m-p). Uma vez que o termo clássico da resistividade de Drude não varia com a temperatura, esses resultados sugerem que o termo  $\delta\rho$ , devido às correções quânticas, fica mais importante à medida que a densidade de defeitos aumenta.

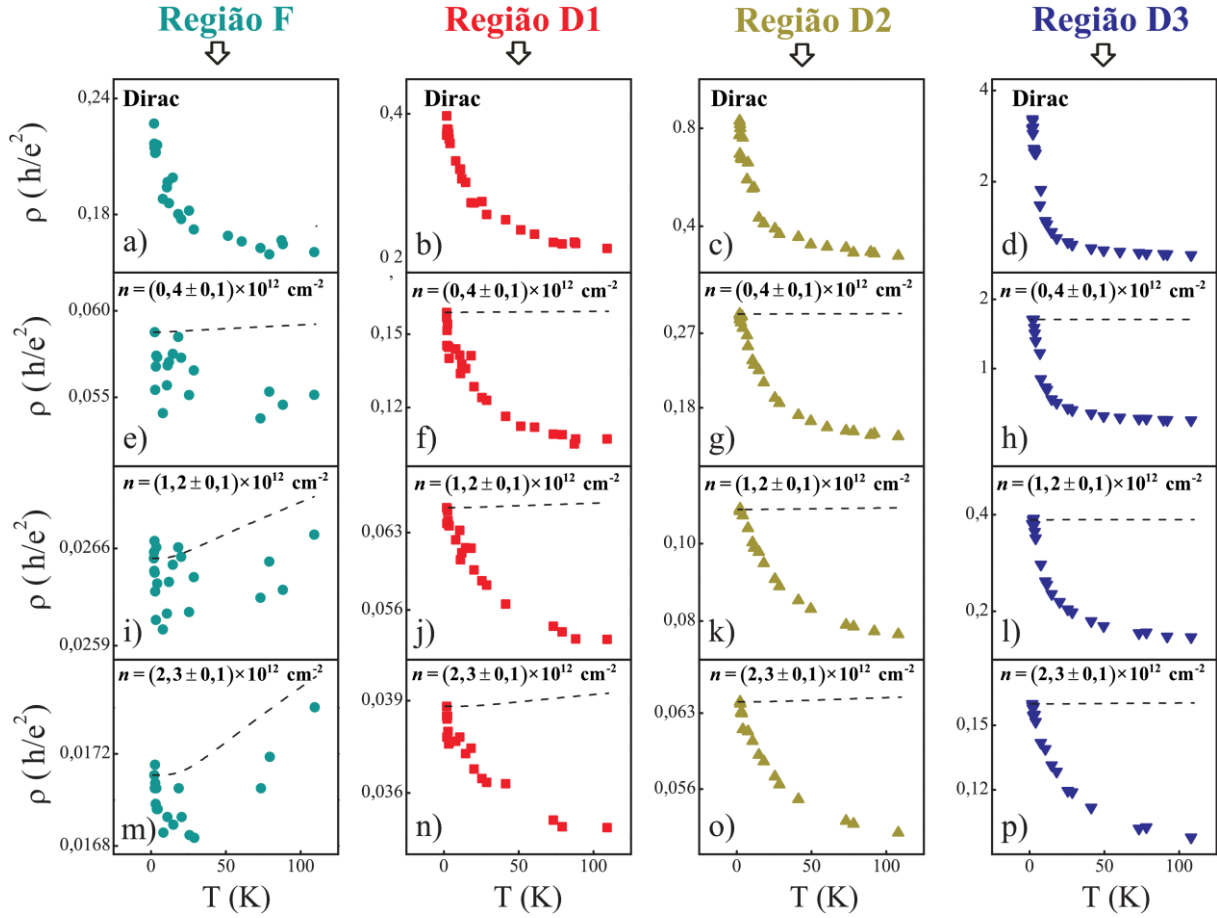


Figura 6.2: Os pontos experimentais são medidas da resistividade  $\rho$  em  $B = 0$  T em função da temperatura para cada região do dispositivo e para diferentes densidades de portadores  $n$ . As linhas tracejadas correspondem à contribuição para a resistividade devido ao espalhamento elétron-fônon ( $\rho_{e-f}$  na Equação 6.1). Para comparar a contribuição do espalhamento elétron-fônon com a resistividade medida, os valores de  $\rho_{e-f}$  foram normalizados em relação ao valor da resistividade para a menor temperatura em cada gráfico.

## 6.2 Correções Quânticas para a Condutividade a Campo Magnético Nulo

Nesta seção, nós analisaremos as correções quânticas para a condutividade do grafeno para campo magnético nulo. Para isso, nós subtraímos da resistividade medida  $\rho$  a contribuição devido ao espalhamento elétron-fônon  $\rho_{e-f}$ , dada pela Equação 6.1 e descrita na

seção anterior. Dessa forma, a condutividade corrigida pode ser escrita como

$$\sigma(T) = \frac{1}{\rho - \rho_{e-f}} = \sigma_D + \delta\sigma \quad 6.3$$

onde  $\sigma_D$  é a condutividade de Drude, que independe da temperatura, e  $\delta\sigma$  representa as correções quânticas. A condutividade dada pela Equação 6.3 está plotada na Figura 6.3 em função de  $\ln T$ , para diferentes regiões e densidades de portadores. É possível observar nessa figura, para todas as densidades de defeitos, um comportamento logarítmico de  $\sigma$  para temperaturas acima de  $\sim 7\text{K}$ . Nas próximas seções, nós analisaremos esse limite de temperatura para o comportamento logarítmico de  $\sigma$  e as correções quânticas para a condutividade para temperaturas de  $\sim 7\text{K}$  até  $\sim 110\text{K}$ .

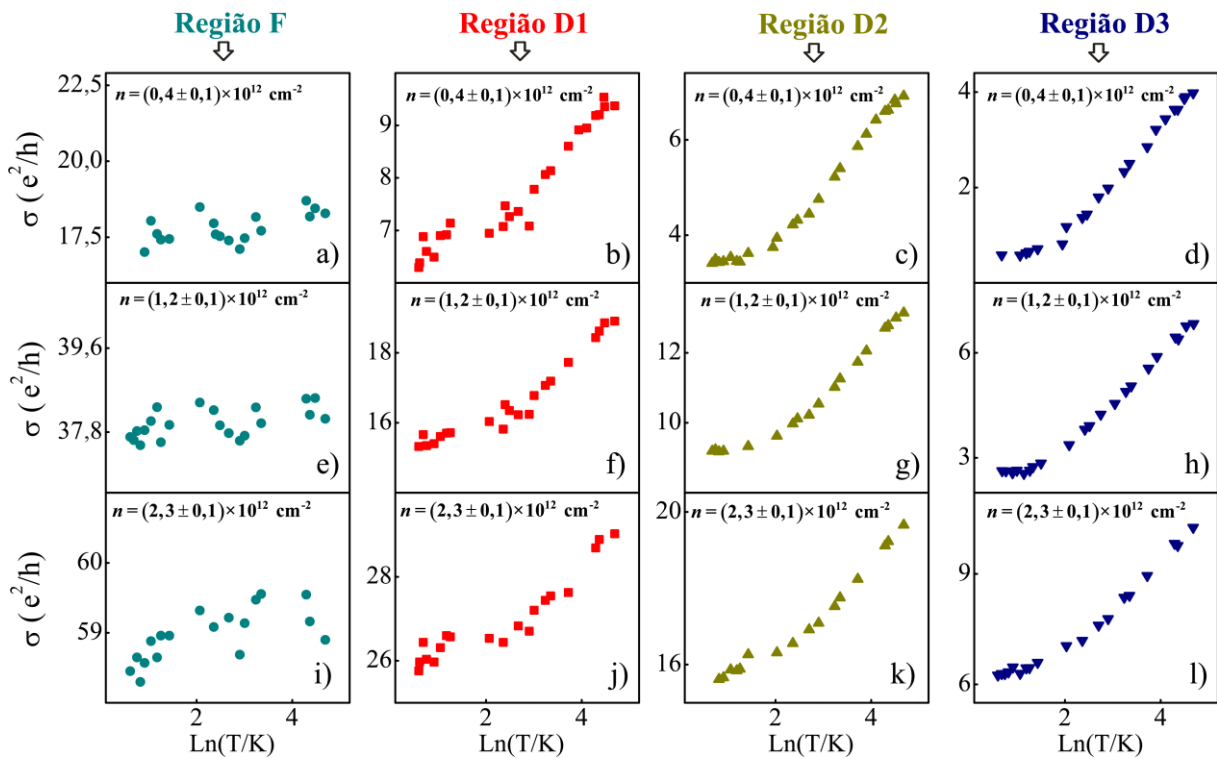


Figura 6.3: Condutividade  $\sigma(T)$  corrigida pela contribuição do espalhamento elétron-fônon de acordo Equação 6.3.

Para avaliar as correções quânticas, nós usamos a Equação 6.3 para escrever a condutividade em uma determinada temperatura  $T$ , com relação à condutividade em uma temperatura de referência mais baixa  $T_0$ , de acordo com a equação abaixo (Apêndice C)

$$\Delta\sigma = \Delta\delta\sigma \quad 6.4$$

onde  $\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma(T_0)$  e  $\Delta\delta\sigma(T) = \delta\sigma(T) - \delta\sigma(T_0)$ , são as variações da condutividade e das correções quânticas com relação à uma temperatura de referência  $T_0$ , respectivamente.

Nas próximas subseções nós analisaremos quais são os fenômenos que descrevem corretamente os valores de  $\Delta\sigma$  obtidos do experimento.

## 6.2.1 Contribuição da Localização Fraca para a Condutividade

Uma correção quântica que pode explicar a variação logarítmica da condutividade com a temperatura é a localização fraca. McCann *et al.* [71]. demonstrou que a correção para a condutividade a campo nulo, devido exclusivamente à localização fraca, é dada por [71,96]

$$\delta\sigma_{WL}(B=0, T) = \frac{e^2}{\pi h} \left( 2 \ln \left( \frac{\tau_\phi(T)}{2\tau_p} \right) - \ln \left( 1 + \frac{2\tau_\phi(T)}{\tau_{iv}} \right) - 2 \ln \left( 1 + \frac{\tau_\phi(T)}{\tau_{iv}} + \frac{\tau_\phi(T)}{\tau_*} \right) \right) \quad 6.5$$

onde  $\tau_p$  é o tempo de livre caminho médio [72].

Com os valores de  $\tau_{iv}$ ,  $\tau_*$ , e  $\tau_\phi(T)$ , obtidos dos ajustes da magnetocondutividade (Seção 4.4), e com os valores de  $\tau_p$  obtidos de  $\sigma_D$ , nós podemos calcular a contribuição da localização fraca. A Figura 6.4 mostra os valores de  $\Delta\sigma(T)$  e da correção  $\Delta\delta\sigma_{WL}(T) = \delta\sigma_{WL}(T) - \delta\sigma_{WL}(T_0)$  devida à localização fraca (linhas tracejadas), ambos em relação aos valores obtidos à menor temperatura de referência  $T_0$ . Nessa figura, podemos observar que para as diferentes densidades de defeitos e de portadores, a correção  $\Delta\delta\sigma_{WL}$  não é suficiente para explicar a variação na condutividade com a temperatura. Portanto, a diferença  $\Delta\sigma(T) - \Delta\delta\sigma_{WL}(T)$  consiste em correções remanescentes que devemos considerar

na explicação do comportamento de  $\Delta\sigma(T)$  versus  $T$ . Nas próximas subseções mostraremos que o espalhamento elétron-elétron junto ao efeito Kondo no grafeno descrevem as correções remanescentes  $\Delta\delta\sigma_R(T) = \Delta\sigma(T) - \Delta\delta\sigma_{WL}(T)$ .

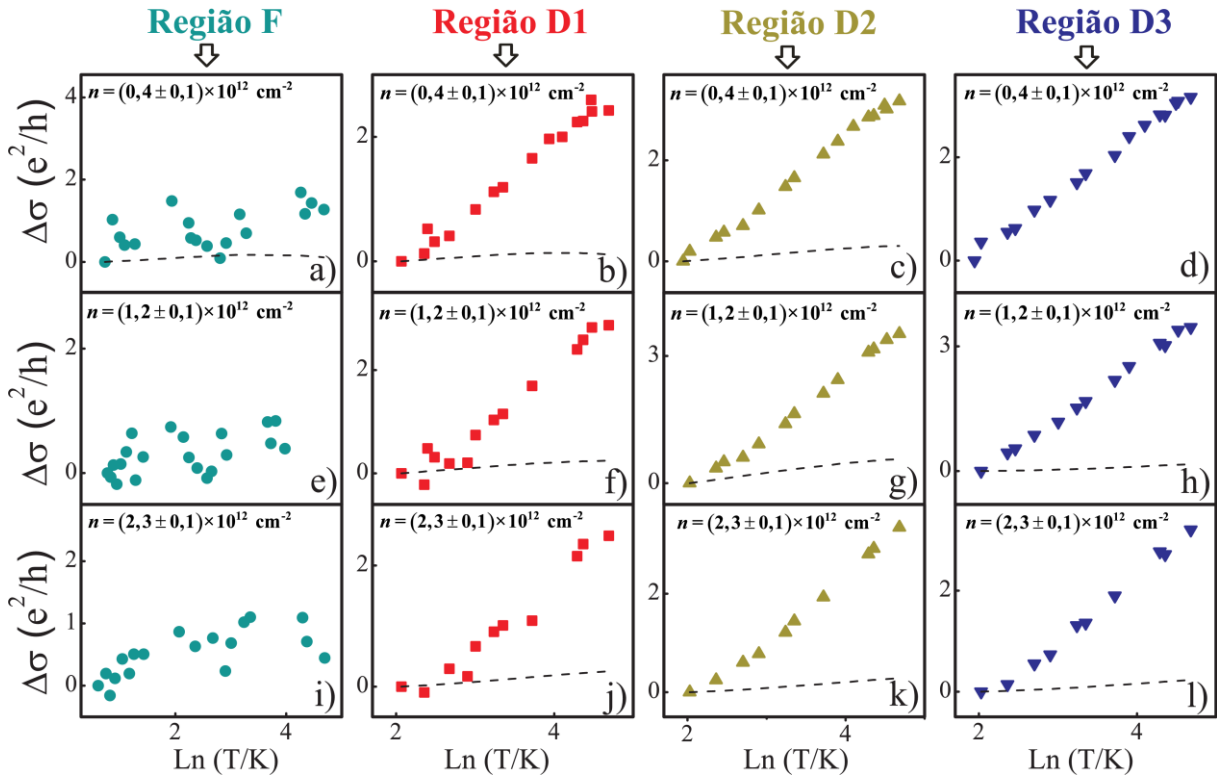


Figura 6.4: Os pontos são os valores da condutividade corrigidos pelo espalhamento elétron-fônon, de acordo com a Equação 6.4. Esses valores foram normalizados com relação à condutividade medida em  $T_0 \approx 7\text{K}$  ( $\sigma(T) - \sigma(T_0)$ ). As linhas tracejadas são as correções devido a localização fraca (Equação 6.6).

## 6.2.2 Contribuição do Espalhamento Elétron-Elétron para a Condutividade

Podemos buscar na interação elétron-elétron na presença de desordem a explicação para o comportamento logarítmico das correções para a condutividade (Figura 6.4). De fato, segundo trabalho de Autshuler *et al.* a interação elétron-elétron em sistemas bidimensionais determina uma correção para a condutividade dada por [68]

$$\delta\sigma_{ee}(T) = A_{ee} \frac{e^2}{\pi h} \ln\left(\frac{k_B T \tau_p}{\hbar}\right) \quad 6.6$$

onde  $A_{ee}$  é uma constante que depende da intensidade da interação e da simetria dos estados de dois elétrons interagentes. Se considerarmos que essa interação é a responsável pelas correções quânticas remanescentes, temos

$$\Delta\delta\sigma_{ee}(T) = A_{ee} \frac{e^2}{\pi h} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \quad 6.7$$

onde  $\Delta\delta\sigma_{ee}(T) = \delta\sigma_{ee}(T) - \delta\sigma_{ee}(T_0)$ .

De acordo com trabalhos teóricos [97,98] e experimentais [95,99,100] anteriores, o parâmetro  $A_{ee}$  envolve a interação Coulombiana entre os estados eletrônicos e o termo de Hartree devido a interação de muitos corpos e é dado por

$$A = A_C + A_H = 1 + c \left(1 - \frac{\ln(1 + F_0^\sigma)}{F_0^\sigma}\right) \quad 6.8$$

onde a constante do estado líquido de Fermi  $F_0^\sigma$  é uma medida da intensidade da interação e  $c$  é o número de canais tripletos que participam da interação. Kozikov *et al.* [95] considera uma interação fraca entre os estados eletrônicos e mostra que o valor de  $F_0^\sigma$  pode ser determinado através de uma média da amplitude do espalhamento elétron-elétron em todos os ângulos possíveis (de 0 a  $\pi$ ), ou seja,

$$F_0^\sigma = -\frac{N(E_F)}{4} \langle U(q) \cos^2(\theta/2) \rangle \quad 6.9$$

onde  $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2k_F \sin(\theta/2)$ ,  $N(E_F)$  é a densidade de estados e  $U(q)$  é a transformada de Fourier do potencial de interação. O termo  $\cos^2(\theta/2)$  surge da natureza de espinores e diferencia a interação elétron-elétron no grafeno daquela observada em semicondutores 2D convencionais. Usando a aproximação de Thomas-Fermi, o potencial de interação pode ser escrito como [95,101,102]

$$U(q) = \frac{e_*^2}{2\varepsilon_0(q + \lambda)}, \quad 6.10$$

onde  $\lambda = N(E_F)e_*^2/2\varepsilon_0$  é um parâmetro da blindagem eletrônica,  $e_*^2 = 2e^2/(\varepsilon + 1)$  é a carga efetiva que inclui a permissividade elétrica do substrato ( $\varepsilon = 3,9$  para o  $\text{SiO}_2$ ).

Substituindo 6.10 em 6.9, o termo  $F_0^\sigma$  pode ser escrito como,

$$F_0^\sigma = -\alpha \int_0^\pi \frac{\cos^2(\theta/2)}{2\pi(\sin(\theta/2) + 2\alpha)} d\theta \approx -0,102 \quad 6.11$$

onde  $\alpha = e_*^2/4\pi\varepsilon_0\hbar v_F$  (Apêndice B).

Dessa forma, encontra-se o valor de  $A_{ee} = 1 - 0.055c$  para o grafeno sobre  $\text{SiO}_2$ . No grafeno, a presença de dois vales determina o número de canais possíveis na interação. Em um grafeno perfeito, onde todos os eventos de espalhamento ocorrem dentro de um mesmo vale, a degenerescência de *spin* e de vale fornece 15 canais de interação tripleto. Nas amostras reais, efeitos como o *trigonal warping* e *ripples*, quebram a simetria de tempo reverso e eliminam 8 dos 15 canais de interação. Assim, quando a energia típica de um elétron é menor que a taxa de espalhamento intravale característica, ou seja,  $k_B T < \hbar/\tau_*$ , temos  $c = 7$ . Para temperaturas onde a taxa de espalhamento intervala é muito alta  $k_B T < \hbar/\tau_{iv}$ , os dois vales são misturados de forma que  $c = 3$ . Definindo  $T_* = \hbar/k_B\tau_*$  e  $T_{iv} = \hbar/k_B\tau_{iv}$ , podemos determinar o número de canais tripleto em função da temperatura, mostrado na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Número de canais de interação e valor da constante  $A_{ee}$  para diferentes regimes de espalhamento no grafeno.

Temperatura T	$c$	$A_{ee}$
$T \ll T_{iv}$	3	0.835
$T_{iv} < T < T_*$	7	0.615
$T \gg T_*$	15	0.175



A Tabela 6.2 mostra os valores de  $T_{iv}$  e  $T_*$  para todas as regiões do dispositivo. Podemos assim observar que no intervalo de  $\sim 7$  K a  $\sim 110$  K, em que as medidas mostradas na Figura 6.4 foram feitas, inclui o intervalo  $T_{iv} < T < T_*$ , para todas as regiões

Tabela 6.2: Valores de  $T_{iv}$  e  $T_*$  para as diferentes regiões.

Região	$T_{iv}$ (K)	$T_*$ (K)
F	0.5	18.0
D1	1.3	27.1
D2	4.2	39.3
D3	15.3	54.5

A Figura 6.5 mostra os gráficos da condutividade remanescente  $\Delta\delta\sigma_R = \Delta\sigma - \Delta\delta\sigma_{WL}$  em função de  $\ln T$ . Na região D3 não há o gráfico para  $n = (0,4 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  porque nesse ponto a localização é forte. Não há também os gráficos para região F em  $n = (1,2 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  e  $n = (2,3 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  pois o sinal da localização fraca é baixo nessas altas densidades de portadores, como descrevemos na Seção 4.4. Em todas as demais regiões podemos observar que valores de  $\Delta\delta\sigma_R$  seguem um comportamento linear com  $\ln T$ . Se considerarmos que o espalhamento elétron-elétron (Equação 6.6) é o único fenômeno responsável pelas correções quânticas remanescentes, ou seja, se considerarmos  $\Delta\delta\sigma_R = \Delta\delta\sigma_{ee}$ , as curvas na Figura 6.5 terão uma inclinação  $b$  dada por

$$b \approx \frac{A_{ee}}{\pi} \frac{e^2}{h} \quad 6.12$$

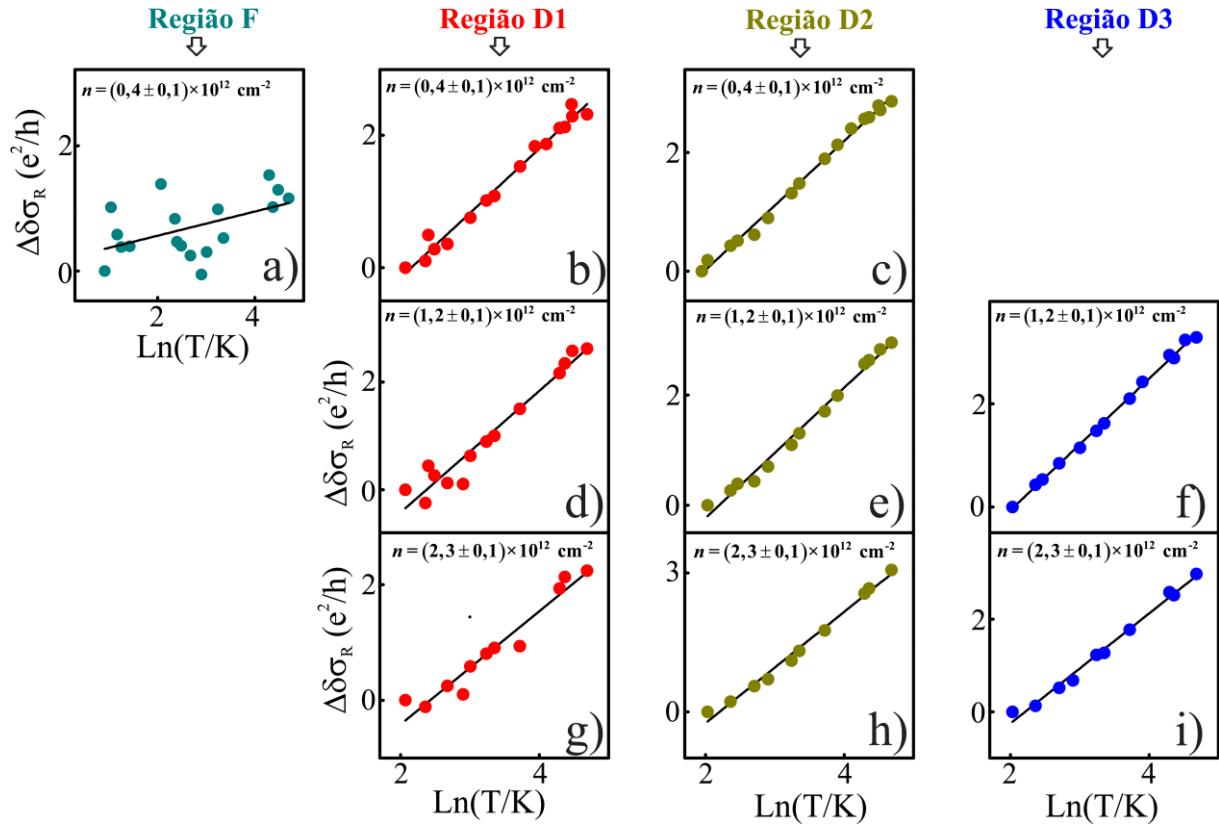


Figura 6.5: Correções quânticas remanescentes como uma função de  $\ln T$ .

A Figura 6.6 mostra o gráfico dos valores de  $b$  nas diferentes densidade de portadores e para todas regiões do dispositivo. Podemos observar que para a região F, livre de defeitos, o valor da inclinação é coerente com o comportamento esperado para  $c = 7$ , como está indicado no gráfico pela faixa cinza. A linha tracejada violeta indica o maior valor possível para a inclinação que seria esperado se a correção quântica para a condutividade fosse dada apenas pela interação elétron-elétron. Para as regiões mais bombardeadas, a inclinação é muito maior que o valor máximo esperado para a uma correção descrita apenas pelo espalhamento elétron-elétron. Mostraremos, na próxima subseção, que o efeito Kondo, que é esperado em amostras com defeitos, explica os altos valores da inclinação de  $b$ .

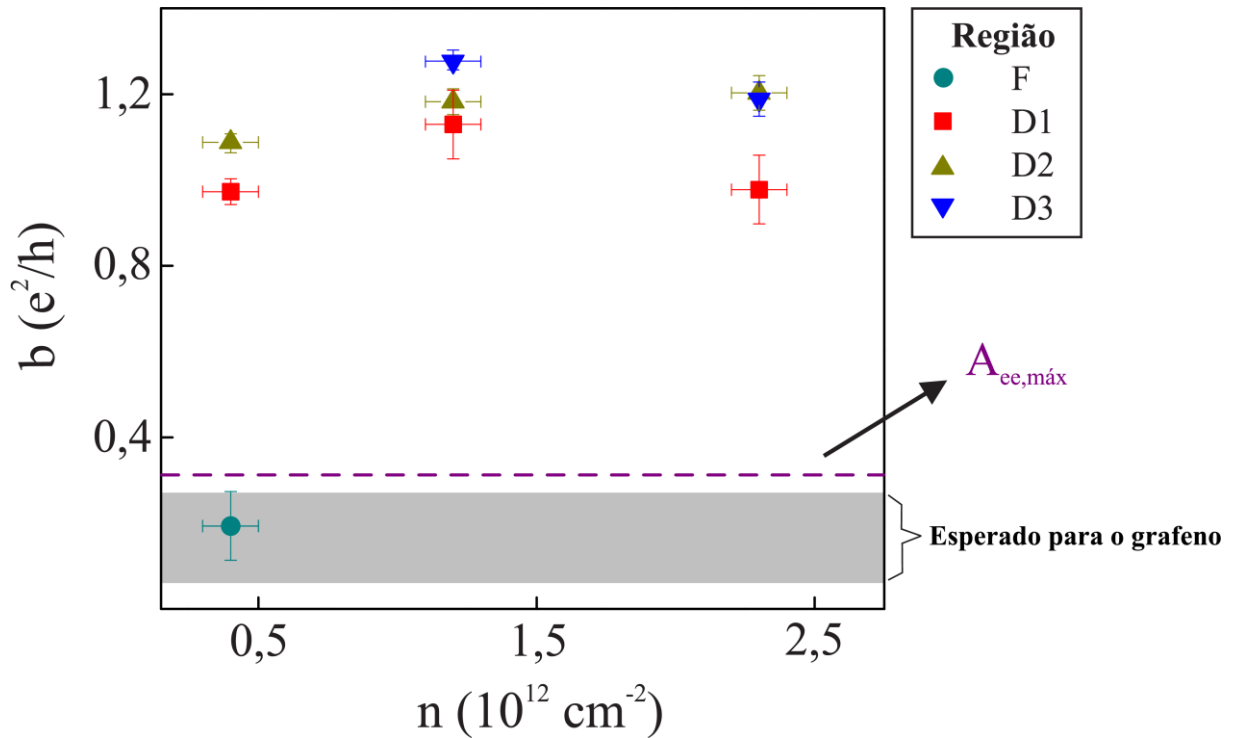


Figura 6.6: Inclinação de  $\Delta\delta\sigma_r(T)$  versus  $\ln T$ . A linha pontilhada em violeta indica o valor máximo possível da constante  $b$ , assumindo que a interação elétron-elétron é a única correção quântica remanescente. A faixa cinza indica o intervalo de valores possíveis da contante  $b$  para o grafeno sobre  $\text{SiO}_2$ .

### 6.2.3 Contribuição do Efeito Kondo para a Condutividade

Trabalhos recentes, tanto teóricos quanto experimentais, têm mostrado que defeitos no grafeno, como vacâncias, se comportam como momentos magnéticos pontuais [103-107]. O trabalho de Nair *et al.* [108] mostrou, através de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ao grafeno irradiado com íons  $\text{H}^+$  e  $\text{C}^{4+}$ , que o momento magnético associado as vacâncias é semelhante ao momento magnético de partículas de spin 1/2, como mostra a Figura 6.7.

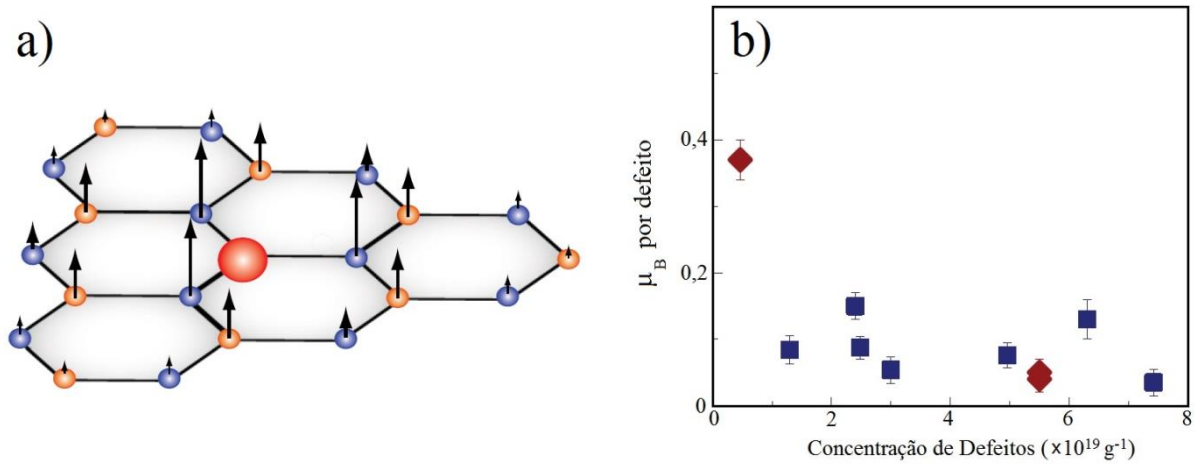


Figura 6.7: a) Ilustração da criação de um estado de spin polarizado devido a presença de um defeito pontual no grafeno [109]. b) Figura adaptada do trabalho de Nair *et al.*[108]:  $\mu_B$ . é momento magnético relacionado a cada vacância criada no grafeno por H<sup>+</sup> (pontos azuis) e por C<sup>4+</sup> (pontos vermelhos).

A interação dos elétrons de condução com os momentos magnéticos associados aos defeitos é conhecida como efeito Kondo e introduz uma correção para a condutividade dada por [110-113]

$$\delta\sigma_K = \frac{\sigma_D^2}{\sigma_{K,0}} \frac{0,470}{2} \ln\left(\frac{1,2T}{T_K}\right), \quad 6.13$$

onde  $T_K$  e  $\sigma_{K,0}$  são a temperatura de Kondo e a condutividade de Kondo, respectivamente.

A correção prevista pela Equação 6.13 também contribui com um termo logarítmico para  $\Delta\delta\sigma_r(T)$  que, adicionado à correção pela interação elétron-elétron, pode explicar o aumento da constante  $b$  para as regiões com defeitos do dispositivo, como mostrado na Figura 6.6. Dessa forma, podemos escrever a correção remanescente na condutividade como

$$\Delta\delta\sigma_r(T) = \Delta\delta\sigma_{ee}(T) + \Delta\delta\sigma_K(T) = \left( A_{ee} \frac{e^2}{\pi h} + \frac{\sigma_D^2}{\sigma_{K,0}} \frac{0,470}{2} \right) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad 6.14$$

Fazendo  $b \approx \left( A_{ee} \frac{e^2}{\pi h} + \frac{\sigma_D^2}{\sigma_{K,0}} \frac{0,470}{2} \right)$ , nós obtemos a condutividade de Kondo para

diferentes densidades de portadores usando os valores de  $b$  da Figura 6.6. Esses resultados

estão plotados na Figura 6.8. Observa-se que  $\sigma_{K,0}$  segue uma lei de potência do tipo  $\sigma_{K,0} = An^B$ , onde  $B \approx 1,5$ . Esse comportamento concorda com as observações experimentais realizadas por Chen *et al.* [112], onde no grafeno com uma densidade uniforme de vacâncias produzidas por exposição a feixe de íons de hélio observou-se uma lei de potência semelhante. Podemos observar também na Figura 6.8 que a condutividade de Kondo diminui à medida que a densidade de defeitos aumenta. Esse resultado pode ser atribuído ao aumento do número de interações de momentos magnéticos locais com os elétrons de condução devido ao aumento na densidade de vacâncias.

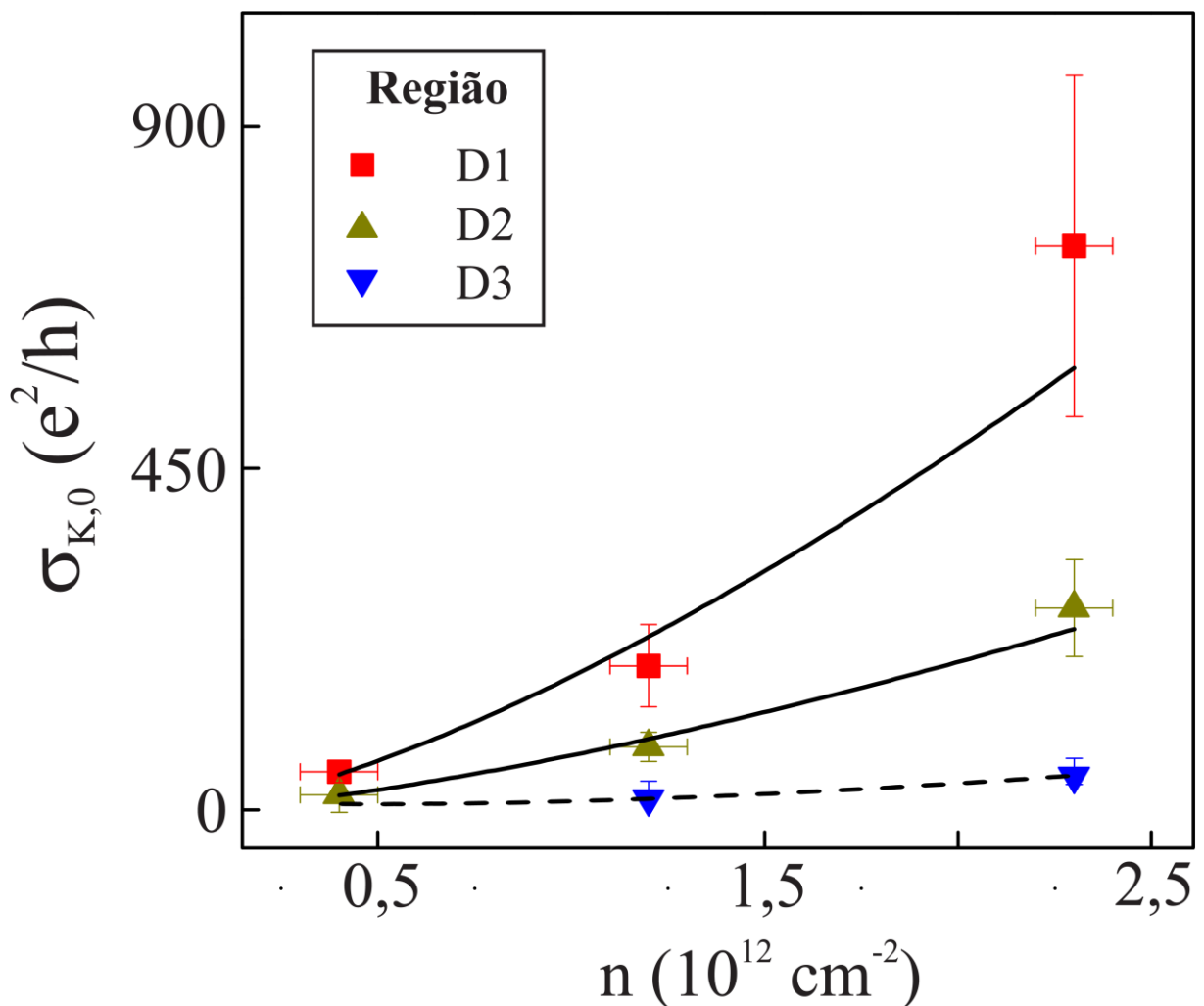


Figura 6.8: Condutividade de Kondo como uma função da densidade de portadores. As linhas sólidas indicam os ajustes usando uma regra de potência  $\sigma_{K,0} = An^B$ . A linha tracejada é um guia para os olhos.

O efeito Kondo no grafeno vem sendo estudado sistematicamente por vários grupos de pesquisa pelo mundo [111], e por se tratar de um estudo recente, ainda há muitas controvérsias no que tange a separação dos efeitos de interação elétron-elétron do efeito de interação do elétron com o momento magnético efetivo associado as vacâncias, como podemos observar nos trabalhos de Jobst *et al.* [113] e Chen *et al.* [112]. Tendo em vista a atualidade e as dúvidas em torno do efeito Kondo, os resultados apresentados na presente tese fornecem evidências experimentais que mostram que o espalhamento elétron-elétron não é suficiente para explicar as correções logarítmicas para a condutividade em amostras com vacâncias, sendo que deve-se adicionar o efeito Kondo para uma análise completa do transporte elétrico.

# CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

---

Muitos trabalhos, tanto teóricos e experimentais, têm focado nas propriedades de transporte elétrico no grafeno modulado por uma rede periódica com dimensões nanométricas [1,53,114]. Do ponto de vista teórico, potenciais periódicos produzidos no grafeno podem promover efeitos tais como a colimação, o confinamento quântico e a focalização de um feixe eletrônico. Esses fenômenos teriam grande aplicação na nanotecnologia de dispositivos integrados, uma vez que dispensariam o uso de guias de onda ou campos externos para o controle de um feixe de elétrons no grafeno. Para isso, o potencial periódico deve introduzir uma pequena perturbação no hamiltoniano dos elétrons no grafeno, sem, contudo, modificar drasticamente suas propriedades de transporte.

Recentemente tem-se usado um microscópio de feixe de íons adaptado para litografia para produzir padrões periódicos sobre o grafeno [49]. Porém, são poucos os trabalhos que estudam os efeitos dos íons no transporte de carga elétrica no grafeno [60]. Nesse trabalho, nós estudamos as modificações nas propriedades de magnetotransporte do grafeno, introduzidas por uma rede ordenada de íons [86]. Para isso, nós usamos um feixe de íons de hélio para produzir em dispositivos de grafeno uma série de linhas separadas por distâncias da ordem de dezenas de nanômetros. Em diferentes partes do canal de condução de um dispositivo de grafeno, foram produzidas linhas com diferentes espaçamentos. Usando a técnica padrão de medida com o *lock-in*, nós realizamos medidas de magnetorresistência para diferentes densidades de linhas de defeitos, temperaturas e densidades de portadores.

Apesar de em muitos trabalhos experimentais ter sido observado o comportamento isolante ou o comportamento metálico no grafeno intencionalmente modificado por defeitos [62,87], são poucos os trabalhos em que se observou uma transição entre esses dois regimes de transporte. Através da comparação dos nossos resultados experimentais com as teorias desenvolvidas por Mott [92] e McCann *et al.* [71] para os fenômenos de localização fraca e localização forte, dentro do cenário de *hopping* de alcance variável, nós pudemos mapear o regime de transporte no grafeno em função da densidade de portadores, da densidade

de linhas de defeitos e da temperatura. Nós observamos com esse mapeamento que a medida que a densidade de defeitos aumenta, a condutividade em torno do ponto de Dirac atravessa o limiar  $4e^2/h$ , que é a condutividade mínima do grafeno puro sobre  $\text{SiO}_2$  [84]. Para densidades de defeitos maiores, a condutividade tende a zero a medida que a temperatura diminui, indicando uma transição do comportamento metálico para o comportamento isolante em baixas densidades de portadores. Nossos resultados mostraram, também, que os íons de hélio introduzem defeitos no grafeno que determinam uma diminuição na mobilidade dos elétrons nas regiões bombardeadas por íons, quando estas são comparadas com a mobilidade no grafeno livre de defeitos intencionais. Esse trabalho foi publicado na revista *Physical Review B: Patterning graphene with a helium ion microscope: Observation of metal-insulator transition induced by disorder* [86]. Dessa forma, mostramos que o uso de um feixe de íons de hélio para a produção de um potencial perturbador no grafeno constitui um desafio experimental, devido a intensa modificação das propriedades de transporte no grafeno devido à introdução de defeitos nesse processamento. Dessa forma, esse trabalho abre perspectivas de estudos futuros do transporte elétrico no grafeno com padrões periódicos, pois pudemos analisar e comparar o transporte elétrico em dispositivos de grafeno sem defeitos intencionais com o transporte no grafeno com densidades de linhas de defeitos variáveis.

Das análises da magnetocondutividade nós fomos capazes de obter os tempos de espalhamento característicos para o transporte elétrico no grafeno com defeitos, que são o tempo de coerência de fase devido o espalhamento inelástico, o tempo de espalhamento elástico intervale e o tempo de espalhamento elástico intravale. Nós observamos que para todas as regiões bombardeadas, a taxa de espalhamento inelástico apresenta um comportamento linear com a temperatura. O espalhamento elétron-fônon foi insuficiente para explicar tal comportamento, mas o espalhamento elétron-elétron forneceu a explicação correta para o processo de decoerência dos portadores de carga em função da densidade de linhas de defeitos no grafeno. Nós mostramos que a taxa de espalhamento intervale aumenta com a densidade de defeitos. Esses resultados são consistentes com os resultados teóricos [60], e por se tratarem de estudos inéditos da interferência do uso de feixe de íons de hélio na produção de padrões no grafeno, fornecem uma referência para estudos de transporte elétrico futuros de dispositivos de grafeno intencionalmente modificados.

Outra contribuição importante do nosso trabalho foi no entendimento das correções quânticas na condutividade que não são previstas pelo modelo clássico de Drude. Há na literatura uma controvérsia relativa aos fenômenos responsáveis por tais correções em



amostras de grafeno com defeitos [99,112,113]. Alguns grupos afirmam que somente a interação elétron-elétron seria suficiente para descrever o comportamento logarítmico da condutividade com a temperatura, enquanto outros trabalhos afirmam que deve-se considerar também o efeito Kondo, onde os defeitos agem como momentos magnéticos localizados que interagem com os elétrons de condução. Com os resultados obtidos para os tempos de espalhamento, nós analisamos as correções necessárias para a condutividade a campo nulo e observamos que o espalhamento elétron-elétron é suficiente para descrever o comportamento logarítmico da condutividade remanescente apenas na região livre de defeitos. Já nas regiões bombardeadas, foi necessário adicionar o efeito Kondo ao espalhamento elétron-elétron para explicar corretamente tal comportamento. Nossos resultados experimentais mostram que a condutividade de Kondo segue uma lei de potência com a densidade de portadores. Esse comportamento ainda é assunto de trabalhos teóricos do efeito Kondo no grafeno [111], e está consistente com os resultados experimentais do trabalho de Chen *et al.* [112] no grafeno exposto a defeitos [112]. Por se tratar de um assunto recente e com alguns pontos que ainda são problemas em aberto, os resultados apresentados aqui fornecem um material para discussões sobre o efeito Kondo no grafeno. Além do mais, ele é ponto de partida para trabalhos que busquem comparar a interação elétron-elétron com a interação entre os elétrons de condução e os defeitos, e também para aqueles trabalhos que visem estudar a variação da condutividade de Kondo com a densidade de portadores.

---

# BIBLIOGRAFIA

---

- [1] C.-H. Park, Y.-W. Son, L. Yang, M. L. Cohen, e S. G. Louie, *Nano Letters* **8**, 2920 (2008).
- [2] P. R. Wallace, *Physical Review* **71**, 622 (1947).
- [3] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, e A. K. Geim, *Nature Physics* **2**, 620 (2006).
- [4] G. W. Semenoff, *Physical Review Letters* **53**, 2449 (1984).
- [5] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim e A. K. Geim, *Science* **315**, 1379 (2007).
- [6] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, e A. K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
- [7] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, Jae-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. Il Song, Young-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, Jong-H. Ahn, B. H. Hong e S. Iijima, *Nature Nanotechnology* **5**, 574 (2010).
- [8] Z. Q. Li, E. A. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M. C. Martin, P. Kim, H. L. Stormer, e D. N. Basov, *Nature Physics* **4**, 532 (2008).
- [9] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, e A. K. Geim, *Physical Review Letters* **100**, 016602 (2008).
- [10] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, e P. Avouris, *Science* **327**, 662 (2010).
- [11] J. C. Brant, *Transporte elétrico em nanoestruturas de grafeno: influência da funcionalização, da geometria e da dopagem*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil (2011).
- [12] X. Wang, L. Zhi, e K. Müllen, *Nano Letters* **8**, 323 (2008).
- [13] J. Wang, M. Liang, Y. Fang, T. Qiu, J. Zhang, e L. Zhi, *Advanced Materials* **24**, 2874 (2012).
- [14] R. Saito, G. Dresselhaus, e M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Vol. 4, World Scientific, Singapura, (1998).
- [15] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito, e G. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene related systems*, John Wiley & Sons, Inc. New York, (2011).
- [16] H. Raza, *Graphene nanoelectronics: Metrology, synthesis, properties and applications* (Springer Science & Business Media, 2012).
- [17] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*, Cambridge University Press, Cambridge, (1997).
- [18] J. Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*, Cambridge University Press, Cambridge, (2003).
- [19] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, e P. Ordejon, *Physical Review B* **66**, 035412 (2002).
- [20] K. S. A. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, e A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [21] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, New York: Thomson Learning, (1976).
- [22] P. E. Allain e J. N. Fuchs, *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems* **83**, 301 (2011).

- [23] P. L. McEuen, M. Bockrath, D. H. Cobden, Y.-G. Yoon, e S. G. Louie, *Physical Review Letters* **83**, 5098 (1999).
- [24] T. Ando e T. Nakanishi, *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 1704 (1998).
- [25] T. Ando, T. Nakanishi, e R. Saito, *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 2857 (1998).
- [26] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, e A. K. Geim, *Nano Letters* **11**, 2396 (2011).
- [27] S. Weingart, C. Bock, U. Kunze, F. Speck, T. Seyller, e L. Ley, *Applied Physics Letters* **95**, 262101 (2009).
- [28] V. E. Calado, S.-E. Zhu, S. Goswami, Q. Xu, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. C. A. M. Janssen, e L. M. K. Vandersypen, *Applied Physics Letters* **104**, 023103 (2014).
- [29] J. W. Kłos e I. V. Zozoulenko, *Physical Review B* **82**, 081414 (2010).
- [30] K. S. Novoselov, V. I. Fal, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, e K. Kim, *Nature* **490**, 192 (2012).
- [31] J. S. Moon, D. Curtis, M. Mu, D. Wong, C. McGuire, P. M. Campbell, G. Jernigan, J. L. Tedesco, B. VanMil, R. Myers-Ward, C. Eddy, D. K. Gaskill, *Electron Device Letters, IEEE* **30**, 650 (2009).
- [32] Y.-M. Lin, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, e P. Avouris, *Nano Letters* **9**, 422 (2008).
- [33] K. Kim, J.-Y. Choi, T. Kim, S.-H. Cho, e H.-J. Chung, *Nature* **479**, 338 (2011).
- [34] T. Ando, *NPG Asia Materials* **1**, 17 (2009).
- [35] G. Horowitz, *Advanced Materials* **10**, 365 (1998).
- [36] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, e P. Kim, *Physical Review Letters* **98**, 206805 (2007).
- [37] C. Stampfer, E. Schurtenberger, F. Molitor, J. Guttinger, T. Ihn, e K. Ensslin, *Nano Letters* **8**, 2378 (2008).
- [38] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo, e L. M. K. Vandersypen, *Nature Materials* **7**, 151 (2008).
- [39] R. R. Nair, . Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, Hui-Ming Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigoviera, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov e A. K. Geim, *Small* **6**, 2877 (2010).
- [40] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A. K. Mishra, N. H. Kim, e J. H. Lee, *Biosensors and Bioelectronics* **26**, 4637 (2011).
- [41] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, e Y. Lin, *Electroanalysis* **22**, 1027 (2010).
- [42] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, e A. A. Firsov, *science* **306**, 666 (2004).
- [43] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim e K. S. Novoselov *Nano Letters* **8**, 1704 (2008).
- [44] L. M. Viculis, J. J. Mack, e R. B. Kaner, *Science* **299**, 1361 (2003).
- [45] A. Ouerghi, R. Belkhou, M. Marangolo, M. G. Silly, S. El Moussaoui, M. Eddrief, L. Largeau, M. Portail, e F. Sirotti, *Applied Physics Letters* **97**, 161905 (2010).
- [46] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, e R. S. Ruoff, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 2816 (2011).
- [47] J. Zhang, Z. Wang, T. Niu, S. Wang, Z. Li, e W. Chen, *Scientific reports* **4** (2014).
- [48] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, e M. S. Fuhrer, *Nature Nanotechnology* **3**, 206 (2008).

- [49] B. S. Archanjo, B. Fragneaud, L. G. Cançado, D. Winston, F. Miao, C. A. Achete, e G. Medeiros-Ribeiro, *Applied Physics Letters* **104**, 193114 (2014).
- [50] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, e A. K. Geim, *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [51] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, e A. K. Geim, *Applied Physics Letters* **91**, 063124 (2007).
- [52] R. F. W. Pease, *Contemporary Physics* **22**, 265 (1981).
- [53] E. N. D. de Araújo, *Fabricação de estruturas ordenadas sobre o grafeno usando a alumina porosa como máscara de evaporação*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2011.
- [54] J. C. Brant, J. A. L. Eras, T. C. Barbosa, E. N. D. Araújo, B. S. Archanjo, F. O. Plentz Filho, e E. S. Alves, *Applied Physics Letters*, **97**, 042113 (2010).
- [55] R. Behrisch e W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies. Topics in Applied Physics*, Springer, 2007.
- [56] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. M. Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, e A. Jorio, *Carbon* **48**, 1592 (2010).
- [57] A. K. Geim e K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).
- [58] K. Nomura e A. H. MacDonald, *Physical Review Letters* **96**, 256602 (2006).
- [59] N. H. Shon e T. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 2421 (1998).
- [60] J.-H. Chen, W. G. Cullen, C. Jang, M. S. Fuhrer, e E. D. Williams, *Physical Review Letters* **102**, 236805 (2009).
- [61] A. Barreiro, M. Lazzeri, J. Moser, F. Mauri, e A. Bachtold, *Physical Review Letters* **103**, 076601 (2009).
- [62] J. Moser, H. Tao, S. Roche, F. Alzina, C. M. S. Torres, e A. Bachtold, *Physical Review B* **81**, 205445 (2010).
- [63] C. W. J. Beenakker e H. van Houten, *Solid State Physics* **44**, 228 (1991).
- [64] A. I. Larkin e D. E. Khmel'nitskiĭ, *Physics-Uspekhi* **25**, 185 (1982).
- [65] D. E. Khmel'nitskii, *Physica B+ C* **126**, 235 (1984).
- [66] E. McCann, *Physics* **2**, 98 (2009).
- [67] G. Bergmann, *Physics Reports* **107**, 1 (1984).
- [68] A. L. Efros e M. X. Pollak, *Electron-electron interactions in disordered systems*, Elsevier, 2012.
- [69] F. V. Tikhonenko, A. A. Kozikov, A. K. Savchenko, e R. V. Gorbachev, *Physical Review Letters* **103**, 226801 (2009).
- [70] D. Huertas-Hernando, F. Guinea, e A. Brataas, *Physical Review B* **74**, 155426 (2006).
- [71] E. McCann, K. Kechedzhi, V. I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, e B. L. Altshuler, *Physical Review Letters* **97**, 146805 (2006).
- [72] A. F. Morpurgo e F. Guinea, *Physical Review Letters* **97**, 196804 (2006).
- [73] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang, e A. K. Geim, *Physical Review Letters* **97**, 016801 (2006).
- [74] N. J. G. Couto, D. Costanzo, S. Engels, D.-K. Ki, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Stampfer, F. Guinea, e A. F. Morpurgo, *Physical Review X* **4**, 041019 (2014).
- [75] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, R. V. Gorbachev, e A. K. Savchenko, *Physical Review Letters* **100**, 056802 (2008).
- [76] X. Wu, X. Li, Z. Song, C. Berger, e W. A. de Heer, *Physical Review Letters* **98**, 136801 (2007).
- [77] G. B. Arfken, *Mathematical methods for physicists*, Academic press, 2013.
- [78] P. W. Anderson, *Physical Review* **109**, 1492 (1958).

- [79] A. Aparecido-Ferreira, G. M. Ribeiro, E. S. Alves, e J. F. Sampaio, *Physical Review B* **84**, 024204 (2011).
- [80] A. A. Ferreira, *Transporte Elétrico e magnetotransporte em carbono granular*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2011.
- [81] N. F. Mott, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1**, 1 (1968).
- [82] A. F. Ioffe e A. R. Regel, *Prog. Semicond* **4**, 237 (1960).
- [83] P. A. Lee e T. V. Ramakrishnan, *Reviews of Modern Physics* **57**, 287 (1985).
- [84] L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, A. A. Zhukov, R. Jalil, S. V. Morozov, K. S. Novoselov, I. V. Grigoviera, E. H. Hill, V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, K. Watanabe, T. Taniguchi e R. V. Gorbachev, *Nature Physics* **7**, 958 (2011).
- [85] T. Taychatanapat, *From hopping to ballistic transport in graphene-based electronic devices*, Tese de Doutorado. Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos, (2013).
- [86] E. N. D. Araujo, J. C. Brant, B. S. Archanjo, G. Medeiros-Ribeiro, F. Plentz, e E. S. Alves, *Physical Review B*, **91**, 245414 (2015).
- [87] R. Jayasingha, A. Sherehiy, S.-Y. Wu, e G. U. Sumanasekera, *Nano letters* **13**, 5098 (2013).
- [88] I. F. Herbut, V. Juričić, e O. Vafek, *Physical Review Letters* **100**, 046403 (2008).
- [89] T. Stauber, N. M. R. Peres, e F. Guinea, *Physical Review B* **76**, 205423 (2007).
- [90] B. L. Altshuler, A. G. Aronov, e D. E. Khmelnitsky, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **15**, 7367 (1982).
- [91] E. H. Hwang e S. D. Sarma, *Physical Review B* **77**, 115449 (2008).
- [92] N. F. Mott, *Reviews of Modern Physics* **40**, 677 (1968).
- [93] B. I. Shklovskii e A. L. Efros, *Moscow Izdatel Nauka* **1** (1979).
- [94] H. W. Jiang, C. E. Johnson, e K. L. Wang, *Physical Review B* **46**, 12830 (1992).
- [95] A. A. Kozikov, A. K. Savchenko, B. N. Narozhny, e A. V. Shtytov, *Physical Review B* **82**, 075424 (2010).
- [96] A. P. Hinz, S. Kettemann, e E. R. Mucciolo, *Physical Review B* **89**, 075411 (2014).
- [97] A. Houghton, J. R. Senna, e S. C. Ying, *Physical Review B* **25**, 2196 (1982).
- [98] S. M. Girvin, M. Jonson, e P. A. Lee, *Physical Review B* **26**, 1651 (1982).
- [99] J. Jobst, D. Waldmann, I. V. Gornyi, A. D. Mirlin, e H. B. Weber, *Physical Review Letters* **108**, 106601 (2012).
- [100] A. Y. Kuntsevich, L. A. Morgun, e V. M. Pudalov, *Physical Review B* **87**, 205406 (2013).
- [101] V. N. Kotov, B. Uchoa, V. M. Pereira, F. Guinea, e A. H. C. Neto, *Reviews of Modern Physics* **84**, 1067 (2012).
- [102] V. V. Cheianov e V. I. Fal'ko, *Physical Review Letters* **97**, 226801 (2006).
- [103] O. V. Yazyev e L. Helm, *Physical Review B* **75**, 125408 (2007).
- [104] K. M. McCreary, A. G. Swartz, W. Han, J. Fabian, e R. K. Kawakami, *Physical Review Letters* **109**, 186604 (2012).
- [105] D. Soriano, N. Leconte, P. Ordejón, J.-C. Charlier, J.-J. Palacios, e S. Roche, *Physical Review Letters* **107**, 016602 (2011).
- [106] S. Choi, B. W. Jeong, S. Kim, e G. Kim, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 235220 (2008).
- [107] B. Huang, F. Liu, J. Wu, B.-L. Gu, e W. Duan, *Physical Review B* **77**, 153411 (2008).
- [108] R. R. Nair, M. Sepioni, I. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. V. Krasheninnikov, T. Thomson, A. K. Geim, e I. V. Grigorieva, *Nature Physics* **8**, 199 (2012).
- [109] P. Haase, S. Fuchs, T. Pruschke, H. Ochoa, e F. Guinea, *Physical Review B* **83**, 241408 (2011).
- [110] M. Hentschel e F. Guinea, *Physical Review B* **76**, 115407 (2007).

- [111] P. S. Cornaglia, G. Usaj, e C. A. Balseiro, *Physical Review Letters* **102**, 046801 (2009).
- [112] J.-H. Chen, L. Li, W. G. Cullen, E. D. Williams, e M. S. Fuhrer, *Nature Physics* **7**, 535 (2011).
- [113] J. Jobst, F. Kisslinger, e H. B. Weber, *Physical Review B* **88**, 155412 (2013).
- [114] C.-H. Park, L. Yang, Y.-W. Son, M. L. Cohen, e S. G. Louie, *Nature Physics* **4**, 213 (2008).

## Apêndice A

---

# ESTRUTURA DE BANDAS E QUIRALIDADE

---

Descrevemos neste apêndice os detalhes dos cálculos envolvidos no Capítulo 1 que descrevem as propriedades fundamentais do grafeno.

### A.1 Estrutura de Rede do Grafeno

A Figura 1.2 mostra a disposição dos átomos de carbono na rede real do grafeno cujos vetores unitários  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são usados para mapear todos os átomos do tipo B. As posições dos átomos do tipo A são definidas a partir das posições dos átomos do tipo B, usando os vetores  $\boldsymbol{\tau}_1$ ,  $\boldsymbol{\tau}_2$  e  $\boldsymbol{\tau}_3$ . Para um vetor qualquer  $\mathbf{R}_B$ , temos

$$\mathbf{R}_B = k\mathbf{a}_1 + l\mathbf{a}_2 \Rightarrow \mathbf{R}_A = \mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_i \quad \text{onde } i=1, 2 \text{ ou } 3 \quad \text{A.1}$$

Como o ângulo formado entre os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  é de  $60^\circ$  e a distância entre os átomos de carbono vizinhos vale  $1,42 \text{ \AA}$ , o módulo dos vetores são iguais e podem ser escritos como  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3} \times 1,42 \text{ \AA}$ . Em termos dos vetores unitários  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$ , temos

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{y} \\ \mathbf{a}_2 &= -\frac{a}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{y} \end{aligned} \quad \text{A.2}$$

Os vetores primitivos da rede recíproca seguem a relação [21]

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (i, j=1 \text{ ou } 2) \quad \text{A.3}$$

Assim, os vetores unitários da rede recíproca valem

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \hat{x} + \frac{2\pi\sqrt{3}}{3a} \hat{y} \\ \mathbf{b}_2 &= -\frac{2\pi}{a} \hat{x} + \frac{2\pi\sqrt{3}}{3a} \hat{y} \end{aligned} \quad \text{A.4}$$

Um vetor  $\mathbf{J}$  qualquer da rede recíproca pode ser escrito como

$$\mathbf{J} = m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 \quad \text{A.5}$$

## A.2 Tight-Binding de Primeiros Vizinhos

De acordo com a Figura 1.2, os átomos do sítio A estão relacionados com os átomos do sítio B, pelos seguintes vetores

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a\sqrt{3}}{6} \hat{y}, \quad \boldsymbol{\tau}_2 = -\frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a\sqrt{3}}{6} \hat{y}, \quad \boldsymbol{\tau}_3 = -\frac{a\sqrt{3}}{3} \hat{y} \quad \text{A.6}$$

Assim, a localização dos átomos em todas as células unitárias do grafeno é dada por

$$\mathbf{R}_B = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \text{ e } \mathbf{R}_A = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + \boldsymbol{\tau}_3 \Rightarrow \mathbf{R}_A = \mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_3 \quad \text{A.7}$$

Para um semiconductor em geral, a função de onda cristalina total pode ser escrita como uma combinação linear das funções de onda atômicas de cada orbital, em cada átomo da célula unitária, e então somada em todas as células do cristal [27]

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_i} \sum_m \sum_j D_{mj}(\mathbf{k}) \varphi_{mj}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad \text{A.8}$$

onde as somas em  $\mathbf{R}_i$  são feitas sobre todas as  $N$  células unitárias, a soma  $m$  sobre os diferentes orbitais  $\varphi_{mj}$  e a soma em  $j$  sobre os diferentes átomos na célula unitária.

Os elétrons no orbital  $2p_z$  de cada átomo de carbono no grafeno participam de suas principais propriedades elétricas, e serão os elétrons considerados neste cálculo. Como os dois átomos dentro da célula unitária são da mesma natureza, então  $m=1$  [15]. Além do mais, o grafeno tem apenas dois átomos por célula unitária, de forma que  $j=A$  ou  $B$ .



De acordo com a Figura 1.2, as  $N$  células unitárias são localizadas pelo vetor  $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_B$  que vai da origem até o átomo do tipo B, enquanto o átomo do tipo A, dentro de cada célula unitária, é localizado por  $\mathbf{R}_A = \mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_3$

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_B} \sum_j D_j(\mathbf{k}) \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_B) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \quad (j = A, B) \quad \text{A.9}$$

Da Equação A.7 temos  $\mathbf{r}_A = \boldsymbol{\tau}_3$  e  $\mathbf{r}_B = \mathbf{0}$ , de forma que a equação acima pode ser escrita como

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_B} D_A(\mathbf{k}) \varphi_A(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_3)) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} + \sum_{\mathbf{R}_B} D_B(\mathbf{k}) \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \quad \text{A.10}$$

Multiplicando o primeiro termo da equação acima por  $e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_3} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_3}$ , e redefinindo as constantes como  $\frac{C_A(\mathbf{k})}{\sqrt{N}} = D_A(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_3}$  e  $\frac{C_B(\mathbf{k})}{\sqrt{N}} = D_B(\mathbf{k})$ , podemos reescrever a Equação A.10 como duas somas independentes em  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{R}_B$

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j C_j(\mathbf{k}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{onde} \quad \Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_l} \varphi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \quad (j = A, B) \quad \text{A.11}$$

A equação de auto-valor para a função de onda do grafeno é

$$H\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} H_{jj'}}{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} S_{jj'}} \quad \text{A.12}$$

onde  $H_{jj'} = \langle \Phi_{j'} | H | \Phi_j \rangle$  é chamada de integral de transferência e  $S_{jj'} = \langle \Phi_{j'} | \Phi_j \rangle$  é chamada de integral de sobreposição. Para um valor fixo de  $\mathbf{k}$ , os parâmetros  $C_l^*$  são otimizados, de forma que minimizem o valor de energia  $E(\mathbf{k})$  [14]

$$\frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial C_l^*} = \frac{\sum_{j'} C_{j'} H_{lj'}}{\sum_{j,j'} C_j^* C_j S_{jj'}} - \frac{\sum_{j,j'} C_j^* C_j H_{jj'}}{\left( \sum_{j,j'} C_j^* C_j S_{jj'} \right)^2} \sum_{j'} C_{j'} S_{lj'} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{j,j'} C_j^* C_j H_{jj'} = \frac{\sum_{j'} C_{j'} H_{lj'} \sum_{j,j'} C_j^* C_j S_{jj'}}{\sum_{j'} C_{j'} S_{lj'}}$$
A.13

Substituindo a Equação A.13 na Equação A.12, temos

$$\sum_{j'} H_{lj'} C_{j'} = \left( \sum_{j'} S_{lj'} C_{j'} \right) E(\mathbf{k}) \Rightarrow \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$$
A.14

A equação acima é reescrita como

$$HC = E(\mathbf{k})SC \quad \text{onde} \quad H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$$
A.15

A parte da função de onda do grafeno que depende das subredes A e B tem o formato de espinores. Os auto-estados relacionados às subredes A e B são, respectivamente,  $|A\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  e  $|B\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ . Os valores de  $C$  serão não nulos apenas quando

$$\det(H - E(\mathbf{k})S) = 0$$
A.16

Calculando os elementos de matriz, temos

$$H_{jj'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}'_j, \mathbf{R}_j} e^{ik(\mathbf{R}'_j - \mathbf{R}_j)} \langle \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | H | \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_j) \rangle$$
A.17

Na aproximação descrita aqui, consideram-se apenas as interações dos átomos com os seus primeiros vizinhos, ou seja, para  $j=j'$

$$\langle \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | H | \varphi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_j) \rangle = \begin{cases} \varepsilon_{2p_z} & \text{para } \mathbf{R}_j = \mathbf{R}'_j \\ \approx 0 & \text{para } \mathbf{R}_j \neq \mathbf{R}'_j \end{cases}$$
A.18

Assim,

$$H_{AA} \cong \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A=\mathbf{R}'_A} \varepsilon_{2p_z} = \varepsilon_{2p_z} \quad \text{e} \quad H_{BB} \cong \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_B=\mathbf{R}'_B} \varepsilon_{2p_z} = \varepsilon_{2p_z} \quad \text{A.19}$$

Agora, vamos considerar a interação entre átomos dos tipos  $A$  e  $B$ . Nos termos de transferência, vamos considerar também apenas a interação de um átomo com os seus três primeiros vizinhos. De acordo com a Figura 1.2,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A) | H | \varphi_B(\mathbf{r}-\mathbf{R}'_B) \rangle &= \begin{cases} -\gamma_0 & \text{para } \mathbf{R}'_B = \mathbf{R}_A - \boldsymbol{\tau}_l \\ \approx 0 & \text{para } \mathbf{R}'_B \neq \mathbf{R}_A - \boldsymbol{\tau}_l \end{cases} \quad (l=1,2,3) \\ \langle \varphi_B(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B) | H | \varphi_A(\mathbf{r}-\mathbf{R}'_A) \rangle &= \begin{cases} -\gamma_0 & \text{para } \mathbf{R}'_A = \mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_l \\ \approx 0 & \text{para } \mathbf{R}'_A \neq \mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_l \end{cases} \quad (l=1,2,3) \end{aligned} \quad \text{A.20}$$

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}'_B} e^{ik \cdot (\mathbf{R}'_B - \mathbf{R}_A)} \langle \varphi_A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A) | H | \varphi_B(\mathbf{r}-\mathbf{R}'_B) \rangle \cong \\ &\cong \frac{-\gamma_0}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}'_B} e^{ik \cdot (\mathbf{R}'_B - \mathbf{R}_A)} \delta_{\mathbf{R}'_B, \mathbf{R}_A - \boldsymbol{\tau}_l} = -\gamma_0 \sum_l e^{-ik \cdot \boldsymbol{\tau}_l} = -\gamma_0 g(\mathbf{k}) \quad \text{onde } g(\mathbf{k}) = \sum_l e^{-ik \cdot \boldsymbol{\tau}_l} \end{aligned} \quad \text{A.21}$$

Como  $H$  é Hermitiano

$$H_{BA} = H_{AB}^* = -\gamma_0 \sum_l e^{ik \cdot \boldsymbol{\tau}_l}, \quad \text{A.22}$$

Por simplicidade, vamos considerar que os estados de átomos diferentes não se sobrepõem, ou seja

$$\langle \varphi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) | \varphi_{j'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}'_{j'}) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{para } \mathbf{R}_j = \mathbf{R}'_{j'}, j = j' \\ \approx 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad \text{A.23}$$

Assim, o termo de sobreposição fica

$$\begin{aligned} S_{j'j} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}'_{j'}, \mathbf{R}_j} e^{ik \cdot (\mathbf{R}'_{j'} - \mathbf{R}_j)} \langle \varphi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) | \varphi_{j'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}'_{j'}) \rangle \\ S_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}'_A, \mathbf{R}_A} e^{ik \cdot (\mathbf{R}'_A - \mathbf{R}_A)} \delta_{\mathbf{R}'_A, \mathbf{R}_A} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} 1 = 1 \end{aligned} \quad \text{A.24}$$

Da mesma forma,  $S_{BB} = 1$ . Vamos aproximar os termos  $S_{AB}$  e  $S_{BA}$  como nulos.

Com os resultados acima, o Hamiltoniano e a matriz de sobreposição se escrevem como

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p_z} & -\gamma_0 g \\ -\gamma_0 g^* & \varepsilon_{2p_z} \end{pmatrix}, \quad S = I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{A.25}$$

Assim, de acordo com a Equação A.16

$$\det \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p_z} - E(\mathbf{k}) & -\gamma_0 g \\ -\gamma_0 g^* & \varepsilon_{2p_z} - E(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = 0 \quad \text{A.26}$$

Substituindo  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  em  $g(\mathbf{k})$

$$\begin{aligned} g(\mathbf{k}) &= \sum_l e^{-ik \cdot \tau_l} = \left( e^{\frac{ik_y a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-\frac{ik_y a}{2\sqrt{3}}} \cos \frac{k_x a}{2} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow |g(\mathbf{k})|^2 &= 1 + 4 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_x a}{2} \Rightarrow \\ \Rightarrow (\varepsilon_{2p_z} - E(\mathbf{k}))^2 &= \gamma_0^2 \left( 1 + 4 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_x a}{2} \right) \end{aligned} \quad \text{A.27}$$

Dessa forma, a energia relativa ao nível  $2p_z$  é

$$E(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_x a}{2}} \quad \text{A.28}$$

O vetor de onda que vai do centro da Zona de Brillouin até o ponto K tem coordenadas

$$\mathbf{K} = \frac{4\pi}{3a} \hat{x} \quad \text{A.29}$$

Assim, tomando como referência o ponto K, um vetor de onda qualquer pode ser escrito como

$$\mathbf{k} = \boldsymbol{\kappa} + \mathbf{K} = \left( \kappa_x + \frac{4\pi}{3a} \right) \hat{x} + \kappa_y \hat{y} \quad \text{A.30}$$

onde  $\boldsymbol{\kappa} = \kappa_x \hat{x} + \kappa_y \hat{y}$  é o vetor de onda em relação ao ponto K. Em termos de  $\kappa_x + \kappa_y$ , a constante  $g(\mathbf{k})$  pode ser escrita como

$$g(\mathbf{k}) = \left( e^{\frac{i\kappa_x a}{\sqrt{3}}} + 2e^{\frac{i\kappa_y a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\kappa_x + \frac{4\pi}{3a}\right) \frac{a}{2} \right) \quad \text{A.31}$$

Para vetores de onda muito próximos ao ponto K, ou seja,  $|\kappa a| \ll 1$ , a aproximação de primeira ordem da equação acima fica

$$g(\mathbf{k}) \approx \frac{\sqrt{3}a}{2} (-\kappa_x + i\kappa_y) \quad \text{A.32}$$

Finalmente, o Hamiltoniano aproximado pode ser escrito como

$$H_K \approx -\frac{\gamma_0 a \sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\kappa_x + i\kappa_y \\ -\kappa_x - i\kappa_y & 0 \end{pmatrix} \quad \text{A.33}$$

Em termos das matizes de Pauli, o Hamiltoniano pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} H_K &= \gamma \begin{pmatrix} 0 & \kappa_x - i\kappa_y \\ \kappa_x + i\kappa_y & 0 \end{pmatrix} = \\ &= \gamma (\sigma_x \kappa_x + \sigma_y \kappa_y) = -i\gamma (\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y) = -i\gamma \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \end{aligned} \quad \text{A.34}$$

onde  $\gamma = \frac{a\sqrt{3}}{2} \gamma_0$ ,  $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$

Aplicando o mesmo raciocínio ao ponto K', um vetor de onda qualquer pode ser escrito como

$$\mathbf{k} = \boldsymbol{\kappa} + \mathbf{K}' = \left( \kappa_x - \frac{4\pi}{3a} \right) \hat{x} + \kappa_y \hat{y} \quad \text{A.35}$$

$$H_{K'} = \gamma \begin{pmatrix} 0 & -\kappa_x - i\kappa_y \\ -\kappa_x + i\kappa_y & 0 \end{pmatrix} = \gamma (-\sigma_x \kappa_x + \sigma_y \kappa_y) = i\gamma (\sigma_x \partial_x - \sigma_y \partial_y) = i\gamma \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \nabla \quad \text{A.36}$$

onde  $\sigma_x^* = \sigma_x$  e  $\sigma_y^* = -\sigma_y$ .

### A.3 Auto-Estados e Auto-Valores para Baixas Energias

Os auto-estados dos Hamiltonianos próximos aos pontos  $K$  e  $K'$  tem o formato de espinores e são escritos como

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \otimes | \chi \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \otimes \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad \text{A.37}$$

Aplicando o Hamiltoniano próximo ao ponto  $K$ , temos

$$\begin{aligned} H_K \psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\kappa}) &= E(\boldsymbol{\kappa}) \psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\kappa}) \Rightarrow -i\gamma \left( \sigma_x \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \partial_x e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} + \sigma_y \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \partial_y e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} \right) = \\ &= -i\gamma \left( \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} i\kappa_x e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} + \begin{pmatrix} -ib \\ ia \end{pmatrix} \kappa_y e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} \right) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \gamma e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} \begin{pmatrix} (\kappa_x - i\kappa_y)b \\ (\kappa_x + i\kappa_y)a \end{pmatrix} = E e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \gamma b(\kappa_x - i\kappa_y) = Ea \\ \gamma a(\kappa_x + i\kappa_y) = Eb \end{cases} \end{aligned} \quad \text{A.38}$$

Resolvendo o sistema acima temos

$$E = \gamma s |\boldsymbol{\kappa}| \text{ e } \psi_{s,\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s e^{i\theta_{\boldsymbol{\kappa}}} \end{pmatrix} \quad \text{onde } s = \pm 1 \quad \text{A.39}$$

Repetindo o mesmo processo para o ponto  $K'$ , temos

$$E = \gamma s |\boldsymbol{\kappa}| \text{ e } \psi_{s,\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -s e^{-i\theta_{\boldsymbol{\kappa}}} \end{pmatrix} \quad \text{onde } s = \pm 1 \quad \text{A.40}$$

A velocidade de grupo para dos portadores é

$$\mathbf{v}_{s,\boldsymbol{\kappa}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\boldsymbol{\kappa}} E_{s,\boldsymbol{\kappa}} = \frac{\gamma s}{\hbar} \hat{\boldsymbol{\kappa}} \quad \text{A.41}$$

Como a velocidade em torno dos pontos  $K$  e  $K'$  é contante, temos

$$\gamma = \hbar v_F \quad \text{A.42}$$

onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi dos portadores próximo aos pontos  $K$  e  $K'$ . O termo  $\gamma_0 \approx 3 \text{ eV}$  [14], de forma que a velocidade de Fermi é aproximadamente  $10^6 \text{ m/s}$ .

As Equações A.39 e A.40 mostram que os auto-estados no grafeno formam uma combinação linear que tem como índices as sub-redes A e B. Dessa forma, a relação geral para um auto-estado no grafeno é

$$\begin{cases} \psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{\kappa}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} (\chi_A \pm e^{i\theta_{\mathbf{\kappa}}} \chi_B) \\ \psi_{\mathbf{K}'}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{\kappa}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} (\chi_A \mp e^{-i\theta_{\mathbf{\kappa}}} \chi_B) \end{cases} \quad \text{onde } \chi_A = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \chi_B = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{A.43}$$

## A.4 Densidade de Estados

Próximo aos pontos K e K', os estados com a mesma energia consistem em “cortes” circulares do cone de Dirac, como ilustra a figura

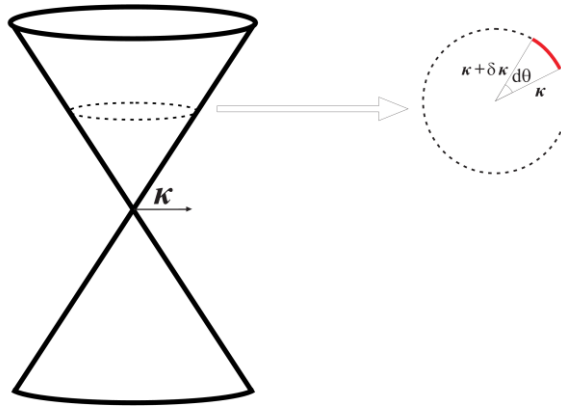


Figura A.1: Círculo de energia constante para um vetor de onda  $\mathbf{\kappa}$ . Em torno dos pontos de simetria K (ou K'), a linha laranja representa os estados compreendidos entre  $\mathbf{\kappa} + \delta\mathbf{\kappa}$ .

Dentro de um círculo de energia constante e com raio  $\mathbf{\kappa}$ , o número de estados compreendidos entre os vetores  $\mathbf{\kappa}$  e  $\mathbf{\kappa} + \delta\mathbf{\kappa}$ , onde  $\delta\mathbf{\kappa}$  é um deslocamento infinitesimal no

espaço dos momentos, é representado pela linha laranja na Figura A.1. Para o caso bidimensional, podemos escrever a densidade de estados como [50]

$$D(E) = 4 \times \int \frac{dl}{(2\pi)^2 |\nabla E(\boldsymbol{\kappa})|} \quad \text{A.44}$$

o fator 4 contabiliza as degenerescências de spin e de vale.

Como no grafeno  $E = s\hbar v_F \boldsymbol{\kappa}$ , temos que  $|\nabla E| = \hbar v_F$ . O comprimento  $dl$  vale  $dl = \kappa d\theta$ . Dessa maneira, a densidade de estados pode ser escrita como

$$D(E) = 4 \times \int \frac{\kappa d\theta}{(2\pi)^2 \hbar v_F} = \frac{\kappa}{\pi^2 \hbar v_F} \int_0^{2\pi} d\theta = \frac{2\kappa}{\pi \hbar v_F} \Rightarrow D(E) = \frac{2E}{\pi (\hbar v_F)^2} \quad \text{A.45}$$

## A.5 Quiralidade do Pseudospin

Para analisar a quiralidade das bandas no grafeno é útil definir o operador helicidade, que é uma medida da projeção do pseudospin na direção do movimento. A definição do operador helicidade é

$$\hat{h}_K = \frac{1}{2} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\kappa}}{|\boldsymbol{\kappa}|} = \frac{-i(\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y)}{2|\boldsymbol{\kappa}|} \quad \text{A.46}$$

$$\hat{h}_{K'} = \frac{1}{2} \frac{\boldsymbol{\sigma}^* \cdot \boldsymbol{\kappa}}{|\boldsymbol{\kappa}|} = \frac{-i(\sigma_x \partial_x - \sigma_y \partial_y)}{2|\boldsymbol{\kappa}|}$$

Aplicando o operador helicidade para as funções no ponto K, temos



$$\begin{aligned}
\hat{h}_K \psi_K(\mathbf{r}) &= \left( \frac{-i}{2|\mathbf{K}|} (\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y) \right) \left( \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} (\chi_A + s e^{i\theta_K} \chi_B) \right) = \\
&= \frac{-i}{2\sqrt{2}|\mathbf{K}|} \left( (\sigma_x \partial_x e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \chi_A + \sigma_x \partial_x s e^{i\theta_K} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \chi_B) + (\sigma_y \partial_y e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \chi_A + \sigma_y \partial_y s e^{i\theta_K} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \chi_B) \right) = \\
&= \frac{-i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{2\sqrt{2}|\mathbf{K}|} \left( \begin{pmatrix} s e^{i\theta_K} \\ 1 \end{pmatrix} iK_x + \begin{pmatrix} -i s e^{i\theta_K} \\ i \end{pmatrix} iK_y \right) = \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{2\sqrt{2}|\mathbf{K}|} \begin{pmatrix} s e^{i\theta_K} (K_x - iK_y) \\ (K_x + iK_y) \end{pmatrix} = \\
&= \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} s e^{i\theta_K} e^{-i\theta_K} \\ e^{i\theta_K} \end{pmatrix} = \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} s \\ e^{i\theta_K} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{A.47}$$

Assim, a aplicação do operador helicidade gera os seguintes resultados

$$\hat{h}_K \psi_K(\mathbf{r}) = \begin{cases} +\frac{1}{2} \psi_K(\mathbf{r}) & s = 1 \quad \text{para elétrons} \\ -\frac{1}{2} \psi_K(\mathbf{r}) & s = -1 \quad \text{para buracos} \end{cases} \tag{A.48}$$

Seguindo o mesmo procedimento para o ponto  $K'$ , temos

$$\begin{aligned}
\hat{h}_{K'} \psi_{K'}(\mathbf{r}) &= \left( \frac{-i}{2|\mathbf{K}|} (\sigma_x \partial_x - \sigma_y \partial_y) \right) \left( \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{2}} (\chi_A + s e^{i\theta_K} \chi_B) \right) = \\
&= \frac{-i}{2\sqrt{2}|\mathbf{K}|} \left( (\sigma_x \partial_x e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \chi_A + \sigma_x \partial_x s e^{i\theta_K} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \chi_B) - (\sigma_y \partial_y e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \chi_A + \sigma_y \partial_y s e^{i\theta_K} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \chi_B) \right) = \\
&= \frac{-i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{2\sqrt{2}|\mathbf{K}|} \left( \begin{pmatrix} -s e^{-i\theta_K} \\ 1 \end{pmatrix} iK_x - \begin{pmatrix} i s e^{-i\theta_K} \\ i \end{pmatrix} iK_y \right) = \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{2\sqrt{2}|\mathbf{K}|} \begin{pmatrix} -s e^{-i\theta_K} (K_x + iK_y) \\ (K_x - iK_y) \end{pmatrix} = \\
&= \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -s e^{-i\theta_K} e^{i\theta_K} \\ e^{-i\theta_K} \end{pmatrix} = \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -s \\ e^{-i\theta_K} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{A.49}$$

Assim, a aplicação do operador helicidade gera os seguintes resultados

$$\hat{h}_{K'} \psi_{K'}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{1}{2} \psi_{K'}(\mathbf{r}) & s = 1 \quad \text{para elétrons} \\ +\frac{1}{2} \psi_{K'}(\mathbf{r}) & s = -1 \quad \text{para buracos} \end{cases} \tag{A.50}$$

Portanto, a projeção do pseudospin com relação a direção do movimento é oposta para os pontos K e K'

$$\text{Ponto K}' \begin{cases} |\uparrow\rangle & \text{buraco} \\ |\downarrow\rangle & \text{elétron} \end{cases} \quad \text{Ponto K} \begin{cases} |\uparrow\rangle & \text{elétron} \\ |\downarrow\rangle & \text{buraco} \end{cases} \quad \text{A.51}$$

De acordo com a Equação A.43, para qualquer ângulo em  $\theta_{\mathbf{k}}$  os estados no ponto K e K' são escritos como uma combinação dos estados ligante e anti-ligante  $((\chi_A + \chi_B)$  e  $(\chi_A - \chi_B))$ . Para a banda de elétrons ( $s = +1$ ) os estados  $(\chi_A + \chi_B)$  e  $(\chi_A - \chi_B)$  ocorrem para valores diferentes de  $\theta_{\mathbf{k}}$ . No ponto K o estado ligante ocorre em  $\theta_{\mathbf{k}} = 0$  e o estado anti-ligante em  $\theta_{\mathbf{k}} = \pi$ . No ponto K' os estados ligante e anti-ligante ocorrem, respectivamente, em  $\theta_{\mathbf{k}} = \pi$  e  $\theta_{\mathbf{k}} = 0$ . Na Figura 1.5 os círculos verdes representam os estados ligantes e os círculos azuis representam os estados anti-ligantes para ( $s = +1$ ).

## A.6 Ausência de Retroespalhamento

Uma consequência direta da estrutura de pseudospin no grafeno é a ausência de retroespalhamento. Quando um elétron sofre uma operação de rotação de  $2\pi$ , a diferença de fase adquirida é de  $\pi$ .

Vamos supor que um potencial suave e de longo alcance  $V(\mathbf{r})$  atue sobre um estado  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Um potencial dessa natureza provoca apenas pequenas modificações no vetor de onda dos elétrons e não é capaz de espalhar o portador de carga do ponto K para o K'. Vamos considerar um processo de espalhamento onde o sentido do movimento é alterado de  $\mathbf{k}_1$  para  $\mathbf{k}_2$ . O elemento de matriz associado a esse evento é [22-25]

$$|\langle \mathbf{k}_1 s_1 | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_2 s_2 \rangle|^2 = \langle \mathbf{k}_1 s_1 | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_2 s_2 \rangle^* \langle \mathbf{k}_1 s_1 | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_2 s_2 \rangle \quad \text{A.52}$$

$$\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{\kappa}_2 s_2 | V(\mathbf{r}) | \boldsymbol{\kappa}_1 s_1 \rangle &= \frac{1}{2} \int e^{-i\boldsymbol{\kappa}_2 \cdot \mathbf{r}} e^{i\boldsymbol{\kappa}_1 \cdot \mathbf{r}} (1 - s_2 e^{-i\theta_2}) V(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ s_1 e^{i\theta_1} \end{pmatrix} d\mathbf{r} = \\
&= \frac{1}{2} \int e^{i(\boldsymbol{\kappa}_1 - \boldsymbol{\kappa}_2) \cdot \mathbf{r}} (1 + e^{i(\theta_1 - \theta_2)}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{A.53}$$

$$\begin{aligned}
|\langle \boldsymbol{\kappa}_2 s_2 | V(\mathbf{r}) | \boldsymbol{\kappa}_1 s_1 \rangle|^2 &= \frac{1}{4} \int e^{-i(\boldsymbol{\kappa}_1 - \boldsymbol{\kappa}_2) \cdot \mathbf{r}'} (1 + e^{-i(\theta_1 - \theta_2)}) V(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \int e^{i(\boldsymbol{\kappa}_1 - \boldsymbol{\kappa}_2) \cdot \mathbf{r}} (1 + e^{i(\theta_1 - \theta_2)}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\
&= \frac{1}{4} \iint e^{-i(\boldsymbol{\kappa}_1 - \boldsymbol{\kappa}_2) \cdot \mathbf{r}'} e^{i(\boldsymbol{\kappa}_1 - \boldsymbol{\kappa}_2) \cdot \mathbf{r}} \left( 2 + (e^{i(\theta_1 - \theta_2)} + e^{-i(\theta_1 - \theta_2)}) \right) V(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r} = \\
&= \iint e^{-i(\boldsymbol{\kappa}_1 - \boldsymbol{\kappa}_2) \cdot \mathbf{r}'} e^{i(\boldsymbol{\kappa}_1 - \boldsymbol{\kappa}_2) \cdot \mathbf{r}} \left( \frac{1}{2} + \frac{\cos(\theta_1 - \theta_2)}{2} \right) V(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r} = \\
&= \int e^{i(\boldsymbol{\kappa}_1 - \boldsymbol{\kappa}_2) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int e^{-i(\boldsymbol{\kappa}_1 - \boldsymbol{\kappa}_2) \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \cos^2 \frac{\theta_{12}}{2} = |V(\boldsymbol{\kappa}_1 - \boldsymbol{\kappa}_2)|^2 \cos^2 \theta_{12} / 2
\end{aligned} \tag{A.54}$$

onde  $\theta_{12}$  é o ângulo formado entre  $\boldsymbol{\kappa}_1$  e  $\boldsymbol{\kappa}_2$ .

## Apêndice B

# CONSTANTE DO ESTADO LÍQUIDO DE FERMI

O potencial de interação eletrônica da teoria de Thomas-Fermi é [92,99,100]

$$U(q) = \frac{e^{*2}}{2\varepsilon_0(q+\lambda)} \quad \text{B.1}$$

onde  $\lambda = N(E_F)e_*^2/2\varepsilon_0$  é um parâmetro de blindagem eletrostática,  $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2k_F \sin(\theta/2)$  é o vetor deslocamento do estado  $\mathbf{k}$  para o estado  $\mathbf{k}'$  no espaço dos momentos e  $e^* = e\sqrt{2/(\varepsilon+1)}$  é a carga efetiva que contabiliza a supressão da interação Coulombiana pelo substrato de SiO<sub>2</sub> que possui  $\varepsilon = 3,9$ .

Como  $F_0^\sigma = -\frac{N(E_F)}{4} \langle U(q) \cos^2(\theta/2) \rangle$ , temos

$$\begin{aligned} F_0^\sigma &= -\frac{N(E_F)}{4} \frac{1}{\pi} \int_0^\pi U(q) \cos^2(\theta/2) d\theta = \\ &= -\frac{N(E_F)}{4\pi} \frac{e_*^2}{2\varepsilon_0} \int_0^\pi \frac{\cos^2(\theta/2)}{2k_F \sin(\theta/2) + \frac{e_*^2 N(E_F)}{2\varepsilon_0}} d\theta \end{aligned} \quad \text{B.2}$$

Fazendo  $k_F = \frac{N(E_F)\pi\hbar v_F}{2}$ , temos

$$\begin{aligned}
F_0^\sigma &= -\frac{N(E_F)e_*^2}{8\pi\varepsilon_0} \int_0^\pi \frac{\cos^2(\theta/2)}{2\left(\frac{N(E_F)\pi\hbar v_F}{2}\right)\text{sen}(\theta/2) + \frac{e_*^2 N(E_F)}{2\varepsilon_0}} d\theta = \\
&= -\frac{e_*^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar v_F} \int_0^\pi \frac{\cos^2(\theta/2)}{2\pi\left(\text{sen}(\theta/2) + \frac{2e_*^2}{4\varepsilon_0\pi\hbar v_F}\right)} d\theta
\end{aligned} \tag{B.3}$$

Fazendo  $\alpha = e_*^2 / 4\pi\varepsilon_0\hbar v_F$ , temos

$$F_0^\sigma = -\alpha \int_0^\pi \frac{\cos^2(\theta/2)}{2\pi(\text{sen}(\theta/2) + 2\alpha)} d\theta \approx -0,102 \tag{B.4}$$

## Apêndice C

---

# CORREÇÃO PARA CONDUTIVIDADE A CAMPO MAGNÉTICO NULO

---

A análise das correções quânticas para a condutividade foram feitas tomando como referência a condutividade medida na menor temperatura do experimento. Assim, encontramos a variação da condutividade em função da temperatura  $\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma(T_0)$

$$\begin{cases} \sigma(T) = \sigma_D + \delta\sigma_{WL}(T) + \delta\sigma_{ee}(T) + \delta\sigma_K(T) \\ \sigma(T_0) = \sigma_D + \delta\sigma_{WL}(T_0) + \delta\sigma_{ee}(T_0) + \delta\sigma_K(T_0) \end{cases} \Rightarrow$$

C.1

$$\Rightarrow \Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma(T_0) = \Delta\delta\sigma_{WL}(T) + \Delta\delta\sigma_{ee}(T) + \Delta\delta\sigma_K(T)$$

Usando as correções devido aos fenômenos de interação elétron-elétron e efeito Kondo (Equações 6.6 e 6.13), podemos escrever as correções que não vêm da localização fraca como

$$\Delta\sigma(T) - \Delta\delta\sigma_{WL}(T) = \Delta\delta\sigma_{ee}(T) + \Delta\delta\sigma_K(T) = \left( A_{ee} \frac{e^2}{\pi h} + \frac{\sigma_D^2}{\sigma_K} \frac{0,470}{2} \right) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad \text{C.2}$$