

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES  
MORFOLÓGICAS, ELETRÔNICAS E DE  
MAGNETO TRANSPORTE EM GRAFENO  
DEPOSITADO SOBRE TALCO, NITRETO DE  
BORO E DIÓXIDO DE SILÍCIO**

**EDRIAN MANIA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. LEONARDO CRISTIANO CAMPOS**

Belo Horizonte - MG

Março/2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES  
MORFOLÓGICAS, ELETRÔNICAS E DE  
MAGNETO TRANSPORTE EM GRAFENO  
DEPOSITADO SOBRE TALCO, NITRETO DE  
BORO E DIÓXIDO DE SILÍCIO**

**EDRIAN MANIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física, área de concentração: Física de Materiais

Orientador: PROF. DR. LEONARDO CRISTIANO CAMPOS

Belo Horizonte - MG

Março/2015

A minha família e à Peolla.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de dedicar essa dissertação a minha família que deste a época de graduação me ajudaram e sempre me acolheram bem. Dedico essa dissertação a vocês.

Essa dissertação é dedicada, com muito carinho e amor, para a Peolla, minha companheira de vida. Sua dedicação, amor, companheirismo e afeto foram fundamentais para superarmos todos os momentos difíceis do meu mestrado. Minha pesquisa tomou muito o tempo que poderíamos ter passado juntos e foi sua força e amor que nos ajudaram a superar esses momentos difíceis. Sua inteligência e perspectivas otimistas me fascinam dia após dia e me motivam a buscar sempre o melhor em minha vida e pesquisa. Obrigado por ter contribuído nesse trabalho com ideias, conselhos e com correções ao longo do texto.

Eu tive dois anos empolgantes em pesquisas e aprendizado de Física. Sem dúvida, tive muita sorte em conhecer pessoas tão boas ao longo do meu mestrado. Elas foram fundamentais em meu aprendizado e por incentivo delas pude me dedicar à pesquisa em grafeno com tanta motivação. Essa dissertação é dedicada a todos os funcionários, professores e alunos deste departamento, pois sem vocês não haveria condições de realizar essa pesquisa. Sou profundamente agradecido ao meu orientador, o prof. Leonardo C. Campos, pela excelente orientação. Ensinou-me muito sobre a minha pesquisa, da produção de amostras até o funcionamento dos equipamentos e metodologias de medidas e posteriormente na interpretação correta dos meus resultados de medidas. Sempre acompanhou de perto cada etapa deste longo processo e sempre foi muito paciente para me ensinar sobre Física, me incentivando a buscar métodos e maneiras diferentes de encarar os problemas. Apostamos muitas latas de cerveja em relação a soluções de problemas e de cada 10 apostas perdi 9 e a outra ainda é alvo de dúvidas. Mas se essas apostas se mantiverem no doutorado, no fim eu terei aprendido muito mais sobre Física. Quem sabe poderei contribuir um pouco com a ciência e certamente teremos boas cervejas para comemorar.

Agradeço ao prof. Rodrigo G. Lacerda por ter me aceito como seu aluno no início do meu mestrado e me deixado ingressar grupo de pesquisas do LabNanomateriais. Também me deu pelos bons conselhos e tivemos boas discussões sobre as pesquisas no laboratório. Agradeço

também o prof. André, o prof. Luiz Orlando e o prof. Myriano, que me deram boas ideias em minha pesquisa e mantêm pesquisas tão interessantes em nanoestruturas e microestruturas de carbono. Agradeço também ao Sérgio Oliveira, que nos ensina sempre sobre o funcionamento dos diversos equipamentos do laboratório e sem sua ajuda muitos desses equipamentos não estariam funcionando. Também tivemos boas conversas sobre diversos temas e não me arrisco a apostar latas de cerveja com ele, pois sei das grandes chances que tenho em perder essas apostas.

Gostaria de deixar um grande agradecimento ao Thiago Grasiano. Sua paciência, carisma e amizade foram fundamentais para que eu pudesse aprender sobre minha pesquisa de mestrado. Com os seus incentivos e conselhos avançamos muito na fabricação e caracterização de amostras. Me ensinou a ser mais organizado e mais cuidadoso com meus experimentos e sem as boas gargalhadas características esses dois anos não teriam sido tão felizes no laboratório. Gostaria de agradecer ao Alisson, por ter me ajudado com a preparação de amostras e com as medidas elétricas. Também me deu bons conselhos e ideias e me ajudou bastante com as disciplinas. Sem a ajuda de vocês muitos resultados deste trabalho não teriam sido obtidos.

Agradeço também aos colegas de laboratório pelas boas conversas, ideias e conselhos: o Luan, especialmente pela ajuda com a preparação de amostras e pelas boas conversas, e o Gustavo, Welyson, Ingrid, Lionel, Igor e Andreij pelas boas conversas que temos no laboratório. Agradeço aos demais colegas de mestrado, alguns que cursaram disciplinas comigo e outros que nos encontramos em laboratórios do departamento.

Gostaria de agradecer ao prof. Bernardo R. A. Neves pela ajuda com minha pesquisa. Me ensinou bastante sobre Microscopia de Varredura por Sonda e me deu boas ideias sobre a condução da pesquisa com o talco. Os seus alunos do LabNano me ajudaram bastante também, em especial a Ana Paula, o Thales, a Carol e a Bárbara. Também gostaria de agradecer ao pessoal do Raman, em especial ao Bruno e ao Rafael, pela ajuda com a caracterização das amostras de grafeno. Agradeço ao prof. Hélio Chacham e ao Ananias pelas simulações e previsões teóricas do talco e grafeno sobre o talco, que rendem boas expectativas em relação a minha pesquisa.

Agradeço aos meus professores das disciplinas cursadas ao longo do mestrado por sempre terem sido justos e dedicados em transmitir os conhecimentos básicos de Física. São eles o prof. Ricardo Wagner Nunes, de Mecânica Quântica 1, o prof. José Rachid Mohallem, o prof. Ronald Dickman, de Física Estatística, o prof. Mario Sérgio Carvalho Mazzoni, de Eletromagnetismo 1, e o prof. Rodrigo Gribel Lacerda, de Teoria de Transporte Eletrônico 1. Deixo meus agradecimentos aos funcionários deste departamento e ao pessoal das diversas secretarias. Em

especial, agradeço ao Pádua, pela ajuda na sala limpa, ao Clóvis, pela ajuda no setor de criogenia, a Shirley, Elisabeth e Juliana, pelo excelente atendimento na biblioteca, e ao seu João, pela confecção de peças na oficina mecânica. Agradeço a outros laboratórios e centros de pesquisa que foram importantes para produção de minhas amostras: o CCS na Unicamp e o CBPF, no Rio de Janeiro.

Por fim, agradeço também aos órgãos de financiamento CAPES, CNPQ, FAPEMIG e INCT e também a Petrobrás, pela ajuda financeira às pesquisas.

*"Um especialista é alguém que comete todos os erros que podem ser cometidos em um campo específico."*

Niels Bohr

*"Não pergunte o que seu país pode fazer por você. Pergunte o que você pode fazer por seu país."*

John F. Kennedy

## RESUMO

O grafeno, um cristal bidimensional composto apenas de átomos de carbono, é um semicondutor de gap nulo e com elétrons que comportam-se como Férmions de Dirac. Entretanto, suas propriedades intrínsecas são sensíveis ao substrato no qual está suportado. É esperado que deformações estruturais do grafeno, bem como interações coulombianas com defeitos ou cargas localizadas no substrato reduzam consideravelmente o livre caminho médio e mobilidade eletrônica. Essas limitações motivam a busca por novos substratos atômica-mente planos, livres de defeitos e abundantes. Neste trabalho apresentamos um estudo das propriedades morfológicas, eletrônicas e de magneto transporte do grafeno depositado em três materiais: o talco, o nitreto de boro hexagonal e o dióxido de silício. Observamos por medidas elétricas e de magneto transporte que a mobilidade eletrônica é significativa-mente maior no grafeno atômica-mente plano sobre o nitreto de boro em comparação com o grafeno rugoso sobre o dióxido de silício. O grafeno sobre o talco também tem uma superfície atômica-mente plana, mas observamos baixa mobilidade eletrônica, acompanhada de histereses em sua condutância, forte dopagem tipo-p e instabilidades na dependência da sua resistência elétrica com a temperatura. Tais instabilidades podem decorrer de fortes interações entre a superfície do talco e o grafeno. Em algumas circunstâncias observamos deformações morfológicas e até rompimento físico do cristal de grafeno sobre o talco. Os resultados ainda são inconclusivos e utilizaremos outras técnicas experimentais para elucidar tais fenômenos.

**Palavras-chave:** grafeno, nitreto de boro hexagonal, talco, histerese, magneto transporte, mobilidade eletrônica

# ABSTRACT

Graphene is a two dimensional material composed by carbon atoms arranged in a honeycomb lattice. During the past decade, it has attracted enormous interest due to the relativistic Dirac nature of its charge carriers and its potential for industrial application. For instance, charge carriers in graphene can move for distances over a micrometer without being scattered, and the electronic properties of graphenes with more than one layer are electronically tunable. However, achieve the intrinsic physical properties of graphene is challenging. Charge scattering and surface imperfection at non-flat substrates strongly affect electronic transport of graphene obscuring its intrinsic properties. In this work we investigate electronic properties of graphene devices on silicon substrates and on top of flat substrates like hexagonal boron nitride and talc. Hexagonal boron nitride shows the cleanest charge environment for graphene devices while devices on talc show instability and charge hysteresis – which are still not understood. We show analyses based on optical microscopy, atomic force microscope, electronic measurement and magneto transport of graphene devices on these three substrates.

**Keywords:** graphene, hBN, talc, hysteresis, magnetic transport, electronic mobility

# CONTEÚDO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	Cristais bidimensionais . . . . .	14
1.2	Métodos de obtenção de grafeno . . . . .	15
1.3	Substratos isolantes para o grafeno . . . . .	15
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>TEORIA</b>	<b>20</b>
2.1	Grafeno . . . . .	20
2.1.1	Estrutura cristalina e rede recíproca . . . . .	21
2.1.2	Estrutura eletrônica . . . . .	23
2.1.3	Propriedades de transporte eletrônico . . . . .	25
2.2	Magneto transporte . . . . .	27
2.2.1	Níveis de Landau . . . . .	27
2.2.1.1	Comparações entre os níveis de Landau relativísticos e não relativísticos . . . . .	29
2.2.2	Densidade de Estados . . . . .	29
2.2.3	Efeito Hall Quântico Inteiro . . . . .	30
2.2.4	Oscilações de Shubnikov - de Haas . . . . .	33
2.2.5	Efeito Hall Quântico no grafeno monocamada . . . . .	34
2.3	Nitreto de boro hexagonal . . . . .	37

2.4	Talco . . . . .	38
<b>REFERÊNCIAS</b>		<b>41</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>44</b>
3.1	Introdução . . . . .	44
3.2	Preparação dos substratos de base, dos substratos atômicamente planos e do grafeno . . . . .	45
3.2.1	Si/SiO <sub>2</sub> . . . . .	45
3.2.2	Membrana . . . . .	46
3.2.3	Técnicas de obtenção de grafeno . . . . .	48
3.2.4	Esfoliação mecânica do hBN e talco . . . . .	49
3.3	Deposição de grafeno sobre substratos atômicamente planos . . . . .	50
3.4	Construção dos contatos elétricos . . . . .	51
3.4.1	Microscópio Eletrônico de Varredura . . . . .	51
3.4.2	Litografia eletrônica . . . . .	52
3.4.3	Etapas de definição do dispositivo . . . . .	53
3.4.3.1	Marcas de alinhamento . . . . .	54
3.4.3.2	Litografia de plasma . . . . .	54
3.4.3.3	Criação de canais dos contatos elétricos no PMMA . . . . .	54
3.4.4	Evaporação de metais e o processo de lift off . . . . .	55
3.5	Instrumentação . . . . .	56
3.5.1	Chip e a haste de medidas elétricas . . . . .	56
3.5.2	Equipamentos de medidas elétricas . . . . .	57
<b>REFERÊNCIAS</b>		<b>59</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>60</b>
4.1	Introdução . . . . .	60

4.2	Medidas elétricas de dispositivos de grafeno depositado sobre $\text{SiO}_2$ . . . . .	61
4.3	Medidas elétricas e de AFM em grafeno depositado sobre hBN . . . . .	64
4.4	Medidas elétricas e de AFM em grafeno depositado sobre talco . . . . .	68
<b>REFERÊNCIAS</b>		<b>81</b>
<b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>		<b>83</b>
5.1	Introdução . . . . .	83
5.2	Grafeno sobre substratos conhecidos . . . . .	83
5.3	Grafeno sobre Talco . . . . .	86
5.4	Conclusões e perspectivas . . . . .	90
<b>REFERÊNCIAS</b>		<b>91</b>
<b>APÊNDICE A REVISÃO TEÓRICA</b>		<b>95</b>
A.1	Revisão de conceitos da Física de Estado Sólido . . . . .	95
A.1.1	Propriedades elétricas . . . . .	95
A.1.2	Efeito Hall clássico . . . . .	98
A.2	Semicondutores e dopagem . . . . .	100
A.2.1	Energia de Fermi e classificação dos materiais . . . . .	100
A.2.2	Dopagem e aplicações de semicondutores . . . . .	101
A.3	Estrutura eletrônica do grafeno . . . . .	103
A.4	Magneto transporte . . . . .	106
A.4.1	Níveis de Landau . . . . .	106
A.4.1.1	Hamiltoniano Clássico . . . . .	106
A.4.1.2	Hamiltoniano Quântico não relativístico . . . . .	107
A.4.1.3	Hamiltoniano relativístico do grafeno . . . . .	108
A.4.2	Densidade de Estados . . . . .	110

A.4.3	Estados de bordas . . . . .	112
A.4.4	Potenciais de defeitos da rede cristalina e de impurezas . . . . .	117
A.4.5	Oscilações de Shubnikov - de Haas . . . . .	118
A.4.6	Efeito Hall Quântico Inteiro . . . . .	119
<b>APÊNDICE B MÉTODOS DE LIMPEZA</b>		<b>121</b>
B.1	Processo de limpeza com reagentes químicos . . . . .	121
B.2	Tratamento térmico em altas temperaturas com os gases argônio (Ar) e hidrogênio (H <sub>2</sub> ) . . . . .	122
B.3	Processo de limpeza com plasma de oxigênio . . . . .	122
B.4	Limpeza utilizando ácido acético . . . . .	123
B.5	Caracterização dos processos de limpeza da superfície do SiO <sub>2</sub> . . . . .	123
B.6	Limpeza com AFM no modo de operação contato . . . . .	124
B.7	<i>Annealing</i> de corrente elétrica . . . . .	124
<b>APÊNDICE C TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS</b>		<b>126</b>
C.1	Microscopia ótica . . . . .	126
C.2	Espectroscopia Raman . . . . .	127
C.3	Microscopia de varredura por sonda . . . . .	129
<b>APÊNDICE D GEOMETRIA DOS DISPOSITIVOS</b>		<b>133</b>
D.1	Geometria de 2 contatos . . . . .	133
D.2	Geometria de 4 contatos . . . . .	134
D.3	Geometria de barra Hall . . . . .	134
<b>APÊNDICE E METODOLOGIA DE MEDIDAS ELÉTRICAS</b>		<b>136</b>
E.1	Teste de fuga . . . . .	136
E.2	Medidas elétricas em geometria de 2 contatos . . . . .	137
E.3	Medidas elétricas em geometria de barra Hall . . . . .	138

<b>APÊNDICE F INFLUÊNCIA DE CONTATOS ELÉTRICOS NO TRANSPORTE</b>	
<b>ELETRÔNICO</b>	<b>140</b>
F.1 Metais dos contatos elétricos . . . . .	140
F.2 Resistência de contato . . . . .	140
F.3 Comportamento assimétrico da condutividade . . . . .	141
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>142</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

---

*"Há muito espaço lá embaixo e as leis da Física não nos impede de chegar até lá."*

—R.P. Feynman

---

### 1.1 Cristais bidimensionais

Em 2004 os físicos A. Geim e K. Novoselov isolaram e estudaram pela primeira vez dispositivos de monocamadas de grafeno [1]. Grafeno é um cristal bidimensional, constituído apenas por átomos de carbono arranjados numa estrutura hexagonal (parecido com um colméia de abelhas). O isolamento e confecção de dispositivos desse material iniciou um novo e rico campo de pesquisas na Física da Matéria Condensada[2, 3]. Esse campo de pesquisas é o de cristais bidimensionais, que possuem largura e comprimento grandes (visíveis com uso de microscópios ópticos e algumas vezes a olho nu), mas com espessura de uma ou poucas camadas atômicas (Figura 1.1a).

As propriedades óticas, mecânicas e eletrônicas de cristais bidimensionais são diferentes dos cristais tridimensionais, o que impulsiona pesquisas em física básica e aplicações na indústria optoeletrônica[4]. A cada ano novos cristais bidimensionais têm sido isolados, mas por possuir características únicas, o grafeno é um dos mais estudados atualmente. Dentre essas características destaca-se o comportamento relativístico dos seus portadores de carga, o que leva a observações de fenômenos como o tunelamento de Klein e o Efeito Hall Quântico Anômalo. O grafeno é uma das formas alotrópicas de carbono (Figura 1.1b) e foi a última forma isolada e estudada experimentalmente, mesmo sendo conhecido por constituir os planos cristalinos do grafite.

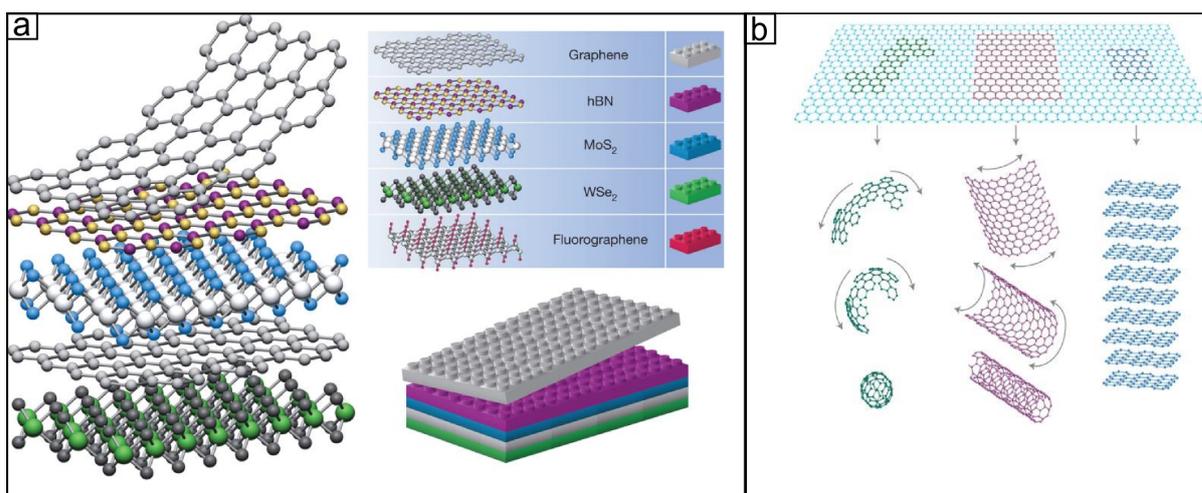


Figura 1.1: a, ilustração de diversos cristais bidimensionais[4]. b, formas alotrópicas do carbono de acordo com sua dimensão: “0d” fullereno, “1d” nanotubo, “2d” grafeno e “3d” grafite[2].

## 1.2 Métodos de obtenção de grafeno

Diversos métodos de obtenção de grafeno foram desenvolvidos desde sua descoberta. Com o método da esfoliação mecânica de flocos de grafite é possível obter grafeno de alta qualidade cristalina, porém com área menor que por métodos de crescimento. Esse foi o primeiro método conhecido que permitiu o isolamento de monocamadas de grafeno sobre substratos isolantes[5]. Pelo método da deposição química da fase vapor (*CVD-chemical vapor deposition*)[6, 7, 8, 9] obtêm-se áreas relativamente grandes de grafeno. Nesse método um gás rico em carbono, como o metano, é aquecido em altas temperaturas junto com um substrato metálico, como o cobre e o níquel. Nesse processo o carbono se dissocia da molécula e sublima sobre a superfícies metálica, crescendo em diversos núcleos de grafeno monocristalino. Uma vez que os núcleos se encontram em certas regiões, forma-se um cristal grande de grafeno, porém policristalino. Outro método é o crescimento epitaxial de grafeno sobre a superfície de carbeto de silício(SiC)[10, 11, 12, 13], que também permite a obtenção de áreas relativamente grandes de grafeno. Nesse método o carbeto é aquecido a temperaturas maiores que  $T=1200$  K, causando a sublimação do silício. Com isso formam-se degraus atômicamente planos de grafeno sobre uma das faces do silício.

## 1.3 Substratos isolantes para o grafeno

Desde o isolamento do grafeno e outros materiais bidimensionais, o Si/SiO<sub>2</sub> tem sido um dos materiais mais utilizados como substrato (principal ou substrato de base). Suas características incluem boa rigidez elétrica e área superficial grande para deposição de materiais bidimen-

sionais. Além disso, a espessura do SiO<sub>2</sub> (normalmente de 285 nm) permite a observação óptica do grafeno e também de outros cristais bidimensionais e permite o uso de plasma de O<sub>2</sub> (usado em processo de limpeza e litografia) com danos mínimos à superfície [5]. Por outro lado, o SiO<sub>2</sub> é crescido termicamente sobre o silício, o que cria uma superfície rugosa e com defeitos. O grafeno, por ser uma folha de uma camada atômica, conforma-se facilmente sobre qualquer superfície, e por isso, é influenciado pelos defeitos e impurezas contidos no SiO<sub>2</sub>. Potenciais coulombianos, gerados pelos defeitos, criam centros espalhadores no grafeno, o que mantém uma desordem eletrônica alta, reduzindo as possibilidades de estudos que podem ser realizados nesse material[14, 15, 16].

Dispositivos de grafeno suspenso, onde o SiO<sub>2</sub> é eliminado, permitem a realização de medidas elétricas em um regime de baixa desordem eletrônica. Nesses dispositivos medem-se mobilidades eletrônicas superiores a  $\mu=200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [17]. Contudo, apenas dispositivos de dois contatos elétricos e com tamanho de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  podem ser criados. Em dispositivos maiores que 1  $\mu\text{m}$  o grafeno conforma-se sobre o silício, isto é, devido à pequena altura entre o SiO<sub>2</sub> e o silício ( $\sim 285\text{nm}$ ) o grafeno deposita-se sobre o silício. Essa limitação e outras dificuldades técnicas na produção de amostras suspensas de boa qualidade motivaram a busca por novos substratos com superfície atômica plana, livres de defeitos e acúmulos superficiais de cargas.

O principal material estudado como novo substrato para o grafeno é o nitreto de boro hexagonal (hBN - *hexagonal Boron Nitride*), que possui uma superfície esfoliável, plana e relativamente livre de defeitos, além de ter fônons óticos de alta energia e boa estabilidade mecânica e térmica. Em 2004, Watanabe et al[18] produziram cristais de hBN de alta qualidade e realizaram diversos estudos óticos. Baseados nessas características do hBN, Dean et al[19] esfoliaram e isolaram cristais com superfície atômica plana de hBN sobre Si/SiO<sub>2</sub>. Após isso depositaram o grafeno sobre ele e obtiveram dispositivos de alta qualidade para transporte eletrônico. A semelhança entre as estruturas cristalinas do grafeno e do hBN motivaram diversos estudos novos. Destacam-se as superredes, onde mede-se o efeito Hofstadter[20], e o desenvolvimento de uma nova classe de dispositivos, baseados em empilhamento controlado de vários cristais bidimensionais, cujo foco são estudos de optoeletrônica[4].

Dispositivos de grafeno sobre hBN possuem alta qualidade e permitem variados estudos. Contudo, a obtenção de cristais de alta qualidade de hBN é limitada, o que impede aplicações em larga escala. Isso incentivou a busca por novos substratos atômica plana, livres de defeitos e economicamente viáveis. Destacam-se pesquisas com a mica[21] e materiais sulfúricos, como o MoS<sub>2</sub>[22]. A proposta deste trabalho é estudar um novo substrato atômica

plano: o talco. O talco é um material abundante, e conhecido popularmente como pedra-sabão. Medidas de AFM revelaram que sua superfície é esfoliável, atômicamente plana e livre de defeitos[23], tornando-o um possível candidato a substrato para o grafeno.

## REFERÊNCIAS

---

---

- [1] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene.,” *Nature materials*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [3] K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “A roadmap for graphene,” *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012.
- [4] a. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures.,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–25, 2013.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films.,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [6] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S.-S. Pei, “Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 11, pp. –, 2008.
- [7] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils,” *Science*, vol. 324, pp. 1312–1314, June 2009.
- [8] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and K. Jing, “Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition,” *Nano Letters*, vol. 9, pp. 30–35, 2009.
- [9] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, “Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, pp. 2329–2339, Mar. 2013.
- [10] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. a. de Heer, “Ultrathin Epitaxial Graphite:&nbsp;2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics,” vol. 108, no. 0001, pp. 19912–19916, 2004.
- [11] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, and T. Balasubramanian, “Homogeneous large-area graphene layer growth on 6h-sic(0001),” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 245403, Dec 2008.

- [12] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, “Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene,” *Science*, vol. 312, pp. 1191–1196, May 2006.
- [13] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, “Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide,” *Nat Mater*, vol. 8, pp. 203–207, Mar. 2009.
- [14] T. Ando, “Screening effect and impurity scattering in monolayer graphene,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 75, no. 7, pp. 1–7, 2006.
- [15] S. Fratini and F. Guinea, “Substrate-limited electron dynamics in graphene,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 77, pp. 1–6, 2008.
- [16] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>,” *Nature nanotechnology*, vol. 3, pp. 206–209, 2008.
- [17] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, “Ultra-high electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Communications*, vol. 146, pp. 351–355, 2008.
- [18] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal,” *Nature materials*, vol. 3, no. June, pp. 404–409, 2004.
- [19] D. R., Y. F., Meric I., Lee C., Wang L., Sorgenfrei S., Watanabe K., Taniguchi T., Kim P., S. L., and Hone J., “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nat Nano*, vol. 5, pp. 722–726, Oct. 2010.
- [20] C. R. Dean, L. Wang, P. Maher, C. Forsythe, F. Ghahari, Y. Gao, J. Katoch, M. Ishigami, P. Moon, M. Koshino, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. L. Shepard, J. Hone, and P. Kim, “Hofstadter’s butterfly and the fractal quantum Hall effect in moiré superlattices,” *Nature*, vol. 497, no. 7451, pp. 598–602, 2013.
- [21] C. H. Lui, L. Liu, K. F. Mak, G. W. Flynn, and T. F. Heinz, “Ultraflat graphene,” *Nature*, vol. 462, no. 7271, pp. 339–341, 2009.
- [22] C.-P. Lu, G. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi, and E. Y. Andrei, “mos<sub>2</sub>: Choice substrate for accessing and tuning the electronic properties of graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, p. 156804, Oct 2014.
- [23] A. B. Alencar, A. P. M. Barboza, B. S. Archanjo, H. Chacham, and B. R. A. Neves, “Experimental and theoretical investigations of monolayer and few-layer talc,” *2D Materials*, vol. 2, no. 1, p. 015004, 2015.

# Capítulo 2

## TEORIA

---

---

*"Eu tenho uma equação, você tem uma também?"*

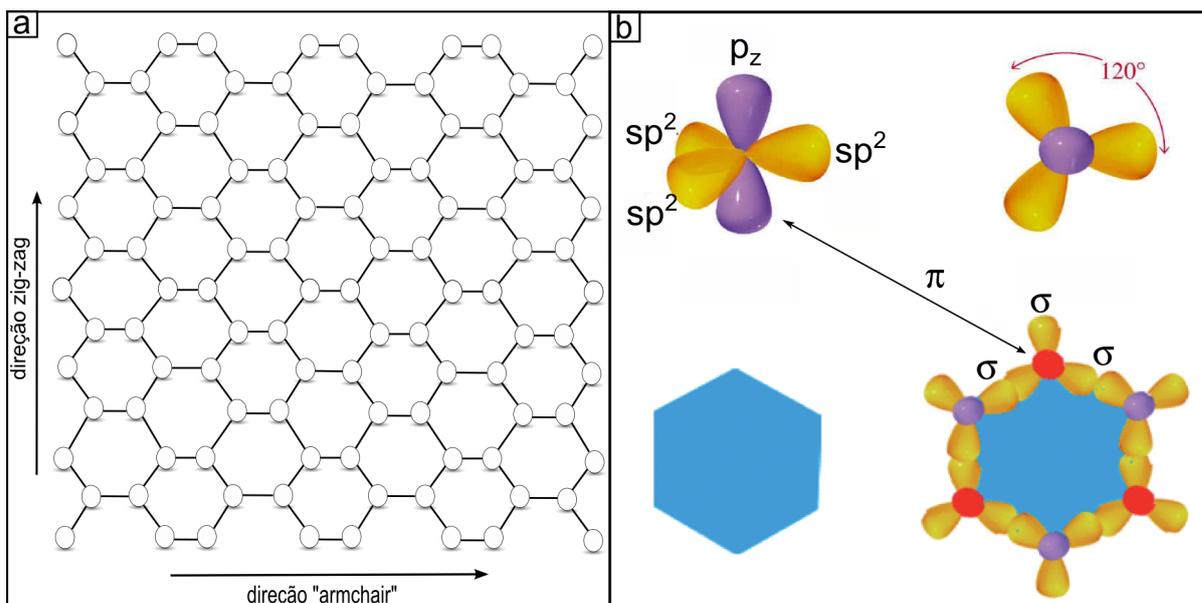
—P. Dirac para o jovem R. Feynman

---

Para a compreensão das medidas e resultados desse trabalho é necessário introduzir a teoria básica do grafeno e dos seus substratos e descrever alguns fenômenos de magneto transporte. Desse modo, esse capítulo de teoria foi dividido em quatro seções: 1-grafeno e suas propriedades eletrônicas, 2-magneto transporte, com introdução ao Efeito Hall Quântico e oscilações de Shubnikov-de Haas, 3-nitreto de boro hexagonal e 4-talco. Recomenda-se também a leitura do Apêndice A, onde se revisam conceitos importantes da Física de Estado Sólido clássica e semi clássica e é feita uma introdução à Física de Semicondutores. Além disso, abordam-se detalhadamente as equações e conceitos expostos ao longo desse capítulo, especialmente com detalhes da teoria de Efeito Hall Quântico.

## 2.1 Grafeno

Grafeno é uma monocamada de átomos de carbono arranjada numa estrutura cristalina hexagonal (parecido com uma colmeia de abelhas), que pode ser visto como um plano atômico individual extraído do grafite, como um nanotubo de camada simples não enrolado ou uma grande molécula de fulereno plana [1]. Na Figura 2.1a estão ilustradas a rede cristalina do grafeno e suas orientações cristalográficas e na Figura 2.1b estão ilustradas as formas alotrópicas do grafite.



**Figura 2.1:** a, rede cristalina hexagonal do grafeno, onde estão indicadas as duas orientações cristalográficas: direção zig-zag e direção armchair. b, hibridização  $sp^2$  e orbital  $p_z$ . Quando unidos numa rede hexagonal, os orbitais  $sp^2$  formam três ligações covalentes do tipo  $\sigma$  com os átomos mais próximos e o orbital  $p_z$  ligações do tipo  $\pi$ , para fora do plano [2].

Na estrutura hexagonal do grafeno, cada átomo de carbono liga-se a três átomos vizinhos por ligações químicas do tipo  $sp^2$ , que são ligações covalentes do tipo  $\sigma$  (ligações no plano). Fora do plano, o orbital  $p_z$  é responsável pela ligação do tipo  $\pi$  [3]. A ligação do tipo  $\pi$  é a responsável pelas propriedades eletrônicas do grafeno e as três ligações do tipo  $\sigma$  contribuem para que o grafeno tenha boa estabilidade térmica e grande resistência mecânica, sendo o material mais resistente conhecido até o momento [4].

### 2.1.1 Estrutura cristalina e rede recíproca

Matematicamente a estrutura hexagonal não constitui uma rede de Bravais [5, 6], contudo é possível representá-la por duas redes de Bravais triangulares. Essas redes são nomeadas de A e B e são não equivalentes, ou seja, uma não pode ser construída com os vetores de rede da outra. Considerando o grafeno numa situação quase ideal, em que há pouca vibração ou esticamento da rede cristalina, a distância média entre as posições de equilíbrio dos átomos "A" e "B" é de aproximadamente  $d = 0,142$  nm [7]. A Figura 2.2a ilustra as redes não equivalentes A e B e a célula unitária do grafeno, que é composta por uma rede de Bravais triangular e uma base com dois átomos de carbono (um átomo por rede não equivalente).

A equação 2.1 define os vetores de rede de uma das redes triangulares do grafeno.

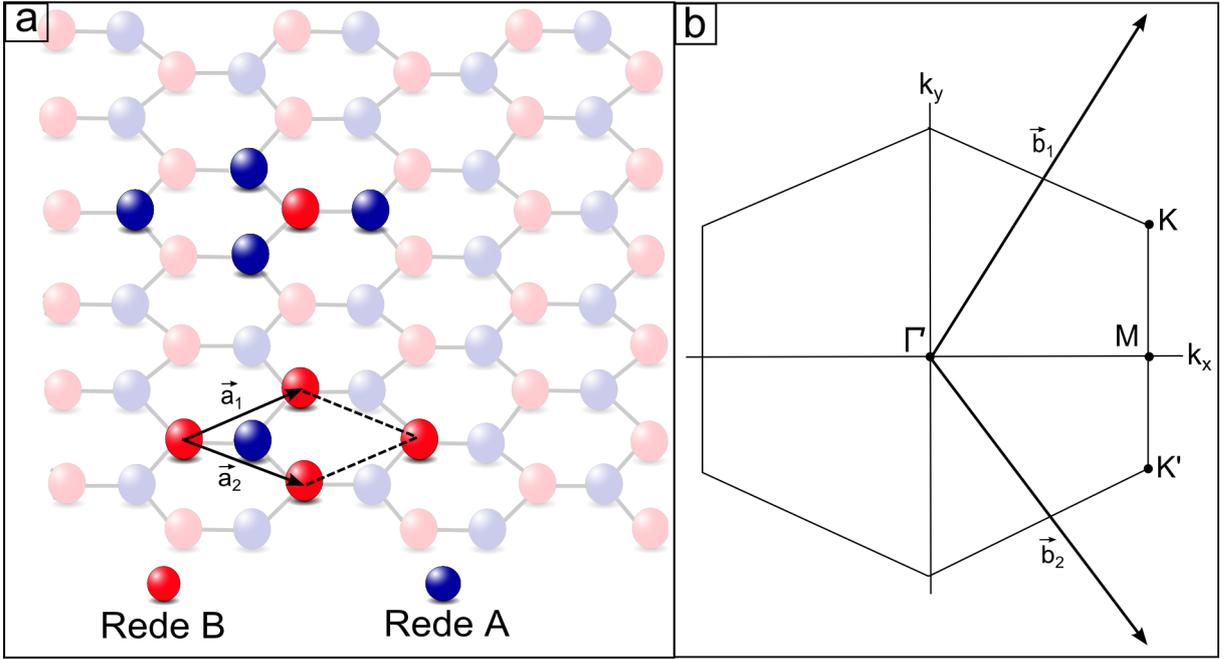


Figura 2.2: a, rede cristalina hexagonal, composta por duas redes de Bravais, que são não equivalentes. b, primeira zona de Brillouin na rede recíproca do grafeno, onde se destacam os pontos de alta simetria K, K', M e  $\Gamma$ .

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

Onde,  $a = \sqrt{3}d$ .

A rede recíproca do grafeno é construída com os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  que são definidos em termos dos vetores de rede do grafeno pela equação 2.2.

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.2)$$

Onde,

$$\delta_{ij} = 1 \text{ se } i = j$$

$$\delta_{ij} = 0 \text{ se } i \neq j$$

Na equação 2.3 são definidos os vetores de rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , obtidos da relação 2.2, em termos da constante  $a$ , que é o parâmetro geométrico da rede cristalina do grafeno.

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

Da rede recíproca se obtêm a primeira zona de Brillouin (Figura 2.2b), onde destacam-se

os pontos de alta simetria M,  $\Gamma$ , K e K'. Geralmente as principais propriedades eletrônicas e óticas do grafeno são estudadas próximas a esses pontos.

### 2.1.2 Estrutura eletrônica

As propriedades eletrônicas do grafite e do grafeno têm sido estudadas teoricamente desde o final da década de 1940 com trabalhos de Wallace [7] e na década de 1950 com trabalhos de J.W. McClure [8] e J. C. Slonczewskit [9]. Seguindo os trabalhos originais de P.R.Wallace e acompanhando o desenvolvimento de R.Saito et al. [3], usa-se neste trabalho o método do *tight binding* para estudar a estrutura de bandas do grafeno (o desenvolvimento detalhado se encontra no Apêndice A). Neste método considera-se que as autofunções dos elétrons no cristal são combinações lineares de funções de Bloch, que por sua vez dependem da posição dos átomos na estrutura cristalina e das funções de onda dos orbitais atômicos. O hamiltoniano do problema é calculado com os orbitais atômicos da rede e considera-se uma aproximação em que apenas os orbitais mais próximos de cada átomo são relevantes (aproximação de primeiros vizinhos). Com a equação secular se obtêm as autoenergias do sistema, que são expressas em função dos componentes do vetor de onda  $\vec{k}$  na equação 2.4.

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t\omega(k)}{1 \pm s\omega(k)} \quad (2.4)$$

Onde:

$$\omega(k) = \sqrt{ff^*} = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$

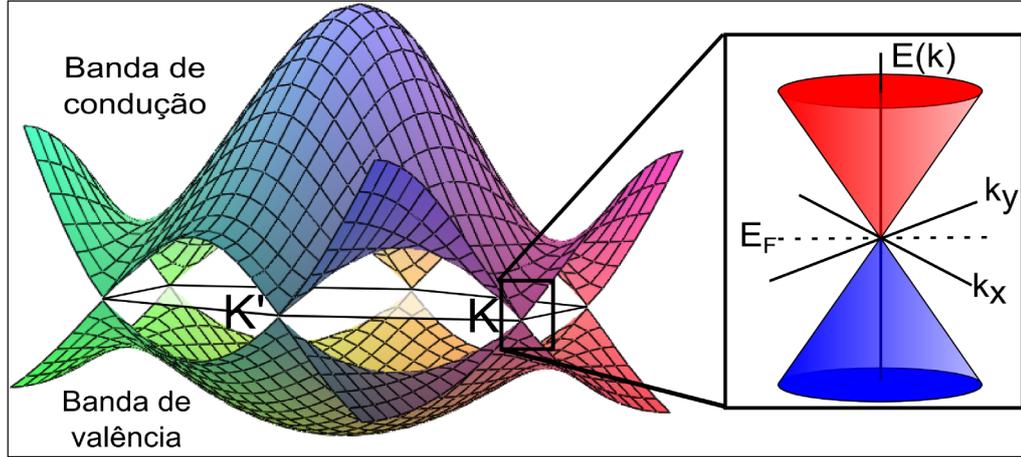
A energia negativa é associada à ligação  $\pi^*$  (antiligante), que forma a banda de condução, e a energia positiva é associada à ligação  $\pi$  (ligante), que forma a banda de valência. Os parâmetros t, s e  $\varepsilon_{2p}$  são obtidos por primeiros princípios ou medidas óticas e são dados por:

- $t = -3,033 \text{ eV}$
- $s = 0,129$
- $\varepsilon_{2p} = 0$

Substituindo esses parâmetros na equação 2.4 chega-se na equação 2.5, que é a relação de dispersão simplificada do grafeno monocamada.

$$E_{\pm} = \frac{\pm 3,033\omega(k)}{1 \pm 0,129\omega(k)} \quad (2.5)$$

Da equação 2.5 é possível desenhar um gráfico da dispersão em função dos vetores de onda no espaço recíproco, onde destacam-se as bandas de condução e de valência (Figura 2.3).



**Figura 2.3:** Gráfico da dispersão de energias do grafeno. As bandas de valência e condução se encostam nos pontos de alta simetria K e K' na rede recíproca, sendo que nesses pontos a energia é nula. A imagem ampliada ilustra a dispersão linear e o ponto de encontro das bandas.

Pela análise da estrutura de bandas do grafeno nota-se que as bandas de valência e condução se encostam, sem sobreposição, nos pontos de alta simetria K e K'. Como  $E=0$ , estes pontos são conhecidos como pontos de neutralidade de carga ou pontos de Dirac, uma vez que a dispersão de energia próximo a eles é linear. Como não há *gap* de energia entre as bandas, o grafeno é classificado como um semicondutor de *gap* nulo. Algumas das mais importantes propriedades eletrônicas do grafeno estão relacionadas com a dispersão linear [10]. O hamiltoniano descrito em regiões próximas aos pontos de alta simetria K e K' é expresso pela equação 2.6 (a derivação detalhada deste hamiltoniano se encontra no Apêndice A).

$$\hat{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \hat{\sigma} \cdot \vec{k} \quad (2.6)$$

Esse hamiltoniano é semelhante ao hamiltoniano relativístico de Dirac, que explica o movimento eletrônico de férmions com altas energias e massa de repouso nula, conhecidos como férmions de Dirac. Muitas propriedades típicas de férmions de Dirac foram observadas experimentalmente no grafeno monocamada [1]. Dentre essas propriedades estão a quiralidade dos estados próximos aos pontos K e K' e o efeito de tunelamento de Klein [11], em que os elétrons não são retro espalhados por barreiras de potencial. Também foram observados no grafeno efeitos pouco usuais sob efeito de campo magnético, como efeito Hall Quântico Anômalo e da fase

de Berry [12, 13]. Uma importante propriedade dos elétrons relativísticos do grafeno é a massa cíclotron ser proporcional a  $\sqrt{n}$ , que é característico de férmions de Dirac [1, 12], o que não é observado em materiais com dispersão parabólica.

A proposta deste trabalho foi discutir propriedades do grafeno monocamada, entretanto é importante destacar que grafenos de duas e três camadas também possuem propriedades interessantes, diferentes do grafeno monocamada, e por isso também são bastante estudados [14]. Dentre as propriedades, uma das mais interessantes e importantes é a possibilidade de abertura de *gap* entre as bandas de condução e valência, o que abriria novas possibilidades de aplicações na indústria eletrônica.

### 2.1.3 Propriedades de transporte eletrônico

O transporte eletrônico no grafeno tem a característica de condução ambipolar sob efeito de campo elétrico externo, isto é, o transporte pode ser realizado com a mesma facilidade por buracos ou elétrons (Figura 2.4a). A maioria das medidas elétricas em dispositivos de grafeno são realizadas de maneira parecida com transistores de efeito de campo (*MOSFET- Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*). No caso de dispositivos de grafeno normalmente considera-se a configuração de um capacitor com placas paralelas preenchido com um dielétrico, no caso de existir apenas o SiO<sub>2</sub>, ou com mais de um dielétrico, no caso de medidas com substratos atômica e planos. Com esse tipo de geometria é possível controlar a posição da energia de Fermi com a injeção ou retirada de elétrons com a aplicação de tensão pelo *backgate*, que é uma das placas do capacitor. Intrinsecamente o grafeno apresenta dopagem zero, isto é, a energia de Fermi se encontra exatamente sobre o ponto de Dirac ( $E=0$ ). Nesse caso, a banda de valência está completamente preenchida e a banda de condução completamente desocupada, e por isso, o ponto de Dirac também é conhecido como ponto de neutralidade de cargas. Com o controle de cargas no grafeno pela aplicação de campo elétrico, a energia de Fermi pode ser deslocada entre as bandas de condução e de valência. Se a energia de Fermi ficar na banda de valência a dopagem é do tipo-p (Figura 2.4b) e se ficar na banda de condução é do tipo-n (Figura 2.4c).

A mobilidade eletrônica geralmente é estimada pela equação 2.7, que relaciona a condutividade ( $\sigma$ ), da tensão de gate ( $V_g$ ), da capacitância ( $C$ ).

$$\mu = \frac{1}{C} \frac{d\sigma}{dV_g} \quad (2.7)$$

Para o cálculo da mobilidade eletrônica é necessário conhecer a capacitância do material.

Ela é calculada na equação 2.8, que considera um capacitor de placas paralelas com apenas um dielétrico. Para o caso de mais de um dielétrico utiliza-se a soma de capacitores de placas paralelas.

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.8)$$

Onde,

- $\epsilon$  é permissividade relativa (ou constante dielétrica).
- $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo.
- $d$  é a espessura do material e  $A$  é a área.

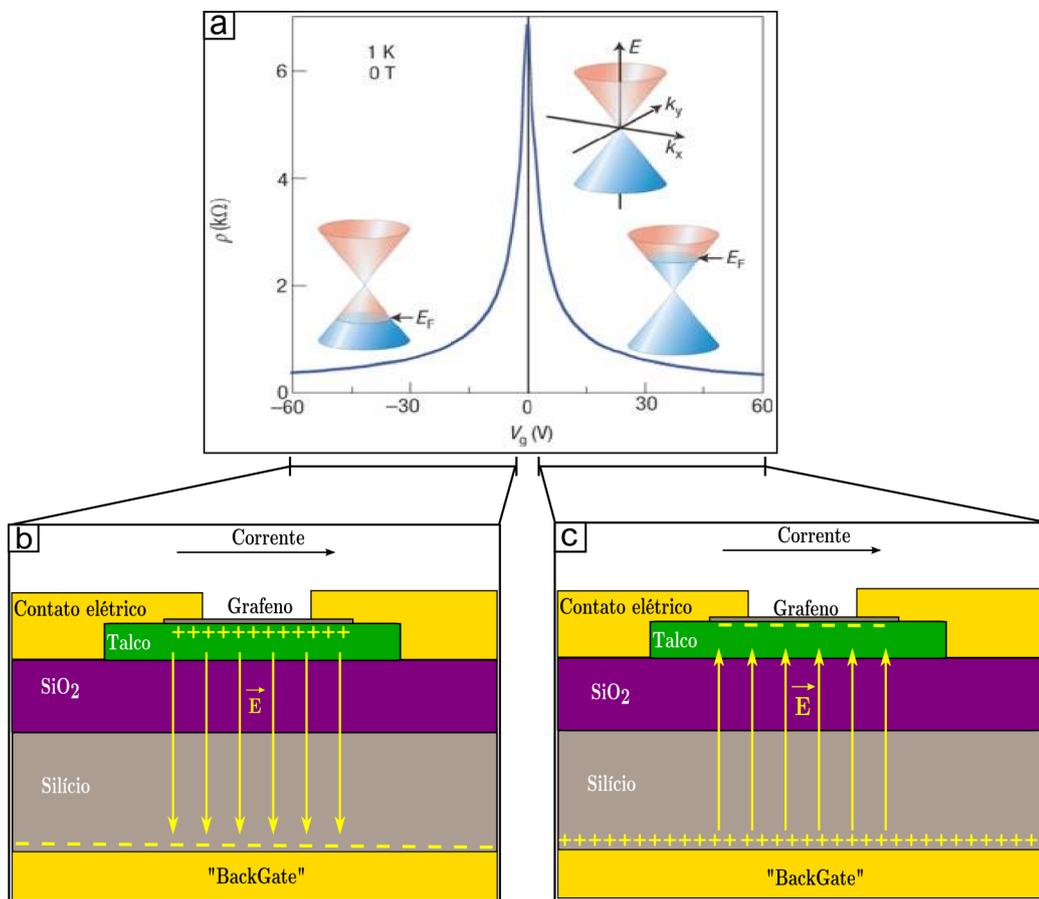


Figura 2.4: a, gráfico característico da resistividade em função da tensão de gate em dispositivos de grafeno [6]. O ponto de neutralidade de cargas é o ponto de máximo de resistividade e nele a energia de Fermi encontra-se em  $E=0$ . b, geometria de capacitor de placas paralelas, com aplicação de tensões de gate negativas. Nesse caso a energia de Fermi encontra-se na banda de valência e o grafeno apresenta dopagem tipo-p. c, geometria de capacitor de placas paralelas, com aplicação de tensões de gate positivas. Nesse caso a energia de Fermi encontra-se na banda de condução e o grafeno apresenta dopagem tipo-n.

As análises teóricas desenvolvidas até aqui consideram situações em que somente o campo

elétrico foi aplicado sobre o sistema eletrônico do grafeno. Contudo, muitos efeitos interessantes emergem da aplicação de um campo magnético no sistema eletrônico do grafeno. Para entender esses fenômenos e sua importância é necessário um novo tratamento matemático e a introdução de novos conceitos, que são o foco de estudos da área da Física de Estado Sólido conhecida como Magneto Transporte.

## 2.2 Magneto transporte

Alguns dos mais importantes efeitos observados em Física do Estado Sólido são relacionados com aplicação de campos magnéticos. Destacam-se os estudos de Efeito Hall Quântico e oscilações de Shubnikov-de Haas em materiais com alta mobilidade eletrônica. Tais efeitos são de fundamental importância na caracterização de novos materiais, entre eles os cristais bidimensionais, pois permitem a obtenção de parâmetros importantes do material, como a densidade de portadores de carga e estimativas da desordem eletrônica. No caso de dispositivos de grafeno, uma interessante característica é o Efeito Hall Quântico Anômalo, que é diferente em comparação com outros dispositivos de alta mobilidade eletrônica [12]. Devido à importância desses fenômenos em estudos de materiais com alta mobilidade eletrônica, é necessária uma descrição desses efeitos para compreensão dos resultados obtidos experimentalmente neste trabalho. Nesta seção serão apresentadas apenas as ideias principais de fenômenos associados ao magneto transporte. O desenvolvimento mais detalhado das equações e discussões desta seção estão no Apêndice A.

### 2.2.1 Níveis de Landau

A compreensão do Efeito Hall Quântico envolve a análise das autoenergias e autoestados dos elétrons sob efeito de campo magnético. Em um sistema quântico não relativístico e sob ação de um campo magnético é possível mostrar que o hamiltoniano pode ser comparado com o hamiltoniano de um oscilador harmônico quântico (equação 2.9).

$$\hat{H} = \frac{1}{m^*} [(eB\hat{y})^2 + \hat{p}_y^2] \quad (2.9)$$

Desse hamiltoniano é possível mostrar que há conservação de momento na direção  $\hat{x}$ , que será importante para descrever o movimento eletrônico no material. A equação 2.9 pode ser reescrita em termos dos operadores criação ( $\hat{a}^\dagger$ ) e aniquilação ( $\hat{a}$ ) e chega-se na equação 2.10, que é o hamiltoniano não relativístico do oscilador harmônico quântico.

$$\hat{H} = \hbar\omega_c(\hat{a}^\dagger \cdot \hat{a} + \frac{1}{2}) \quad (2.10)$$

Onde,

- $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$  é a frequência cíclotron, que é aquela em que o elétron descreve uma órbita completa.

Como o hamiltoniano do sistema é parecido com o hamiltoniano do oscilador harmônico quântico, então as autoenergias também são parecidas e estão expressas na equação 2.11.

$$E_n = \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2}) \quad (2.11)$$

Nesse caso, essas autoenergias definem os níveis de Landau do sistema, que são múltiplos inteiros de  $\hbar\omega_c$  e não são definidas em energia nula ou em valores negativos de energia. Por outro lado, o hamiltoniano do grafeno é um hamiltoniano relativístico, por isso ele é tratado de uma maneira diferente do caso quântico não relativístico, uma vez que seus autoestados são espinores bidimensionais. O hamiltoniano do grafeno sob ação de um campo magnético é expresso na equação 2.12, em termos dos operadores criação e aniquilação.

$$\hat{H}_{grafeno}^B = \hbar\omega_c \begin{pmatrix} 0 & \hat{a} \\ \hat{a}^\dagger & 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Os autoestados desse hamiltoniano são expressos pela equação 2.13.

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} |n-1\rangle \\ \pm |n\rangle \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Onde,

- + corresponde à autoenergia positiva.
- - corresponde à autoenergia negativa.
- Se  $n = 0$ , então o espinor deve ser reescrito como  $\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ |0\rangle \end{pmatrix}$

Aplicando o hamiltoniano nos autoestados encontram-se as autoenergias associadas ao hamiltoniano relativístico do grafeno, expressas na equação 2.14. Assim como no caso do hamiltoniano quântico não relativístico os níveis de Landau são definidos pelas autoenergias do

hamiltoniano relativístico do grafeno.

$$E_n = \pm v_F \sqrt{\hbar e B} \sqrt{2n} \quad (2.14)$$

Onde  $n \geq 0$  e inteiro.

### 2.2.1.1 Comparações entre os níveis de Landau relativísticos e não relativísticos

- Energias de Landau não relativísticas:  $E_n = \frac{eB\hbar}{m^*} (n + \frac{1}{2})$
- Energias de Landau do grafeno:  $E_n = \pm v_F \sqrt{eB\hbar} \sqrt{2n}$

Para os níveis de Landau não relativísticos a magnitude das energias varia linearmente com a intensidade do campo magnético e também dependem de  $n$  (um número quântico inteiro e positivo). Por isso, essas energias são positivas e não se anulam, mesmo para  $n=0$ . Já os níveis de Landau relativísticos do grafeno variam com a raiz quadrada de  $B$  e  $n$ . Além disso, existem níveis de Landau positivos, que correspondem à banda de condução (transporte eletrônico por elétrons), e níveis de Landau negativos, que correspondem à banda de valência (transporte eletrônico por buracos). Uma importante diferença em relação aos níveis não relativísticos, é a existência do nível de Landau com energia nula, que é importante para a explicação do Efeito Hall Quântico Anômalo observado experimentalmente no grafeno.

### 2.2.2 Densidade de Estados

Em um sistema quântico os elétrons descrevem órbitas circulares se um campo magnético for aplicado na direção perpendicular ao plano. Cada orbita é chamada de fluxo quântico ( $\phi_0$ ), possui valor fixo ( $\frac{h}{e}$ ) e é ocupada por apenas um elétron. A equação 2.15 define a densidade de estados do material (número de estados pela área), que é obtida ao relacionar o fluxo quântico e o fluxo total ( $\Phi$ ) que atravessa o material. Ela também pode ser expressa em termos das constantes físicas ( $h$  e  $e$ ), da intensidade campo magnético ( $B$ ) e da área ( $A$ ) atravessada por esse campo.

$$n_B = \frac{N_B}{A} = \frac{\Phi}{\phi_0} = \frac{B}{\frac{h}{e}} \quad (2.15)$$

Onde,

- Fluxo magnético:  $\Phi = BA$
- Fluxo Quântico:  $\phi_0 = \frac{h}{e}$

A densidade de estados, assim como as energias dos níveis de Landau, dependem da intensidade do campo magnético. É possível relacionar a quantidade de elétrons no material com a quantidade de estados disponíveis. Essa relação é expressa na equação 2.16 é chamada de fator de preenchimento  $\nu$  (*filling factor*).

$$\nu \equiv \frac{n_e}{n_B} = g_s g_v \frac{\Phi}{\phi_0} \quad (2.16)$$

Onde,

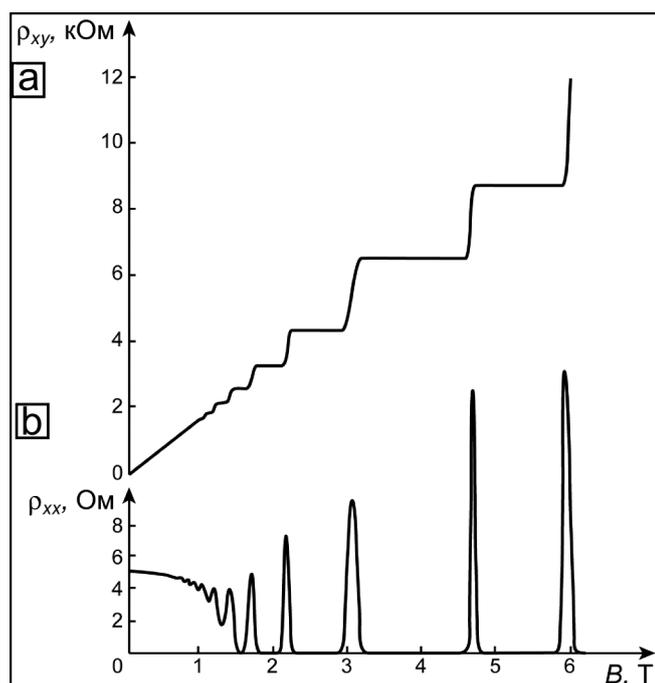
- $g_s$  é a degenerescência de spin.
- $g_v$  é a degenerescência de vale.

### 2.2.3 Efeito Hall Quântico Inteiro

O Efeito Hall Quântico Inteiro foi descoberto experimentalmente em 1980 por K. von Klitzing e colaboradores [15]. Eles mostraram que em dispositivos com alta mobilidade eletrônica e com aplicação de altos campos magnéticos, a condutividade (que pode ser convertida em resistividade) deixava de variar linearmente e formavam degraus de condutividade. Isso significa que para determinados campos a condutividade era constante e não variava, formando platôs de condutividade. Entre duas bordas do material eles demonstraram que a condutividade (ou resistividade) era quantizada em múltiplos inteiros de  $\frac{e^2}{h}$ , que é a origem do Efeito Hall Quântico Inteiro (Figura 2.5a). Entre dois pontos da mesma borda ocorrem oscilações da condutividade, conhecidas como oscilações de Shubnikov-de Haas (Figura 2.5b).

A primeira tentativa para explicar o Efeito Hall Quântico foi feita por R. B. Laughlin [16], que propôs um elegante método para mostrar a quantização da condutividade. Neste método os elétrons ficam em uma geometria de Corbinot e sob aplicação de campo magnético há uma mudança na fase da função de onda, associada a uma invariância de calibre, e que leva a uma quantização de  $\frac{e^2}{h}$  na condutância. O método de Laughlin permitiu compreender um pouco sobre a quantização da condutância e introduziu conceitos importantes, como estados estendidos. Contudo, o argumento de Laughlin não expõe um mecanismo responsável pela condução eletrônica. Foi B.I. Halperin quem propôs a condução pelas bordas do material [17], onde um

intenso potencial confinante altera as energias de Landau. A condução por canais balísticos nas bordas, sem retro espalhamentos, foi proposta por Buttiker [18]. Ele relacionou a quantização da condutância com a equação de Landauer, propondo uma transmitância perfeita pelas bordas do material. Seguindo as ideias propostas por eles e o desenvolvimento apresentado por M. O. Goerbig [19] e J. R. Nikolajsen [20], será feita uma breve discussão do Efeito Hall Quântico Inteiro e das oscilações de Shubnikov-de Haas. Discussões e equações mais detalhadas se encontram no Apêndice A.



**Figura 2.5:** a, quantização da resistividade transversal, isto é, entre duas bordas do material, que característica do Efeito Hall Quântico. b, oscilações da resistividade longitudinal, isto é, entre dois pontos da mesma borda do material, que são conhecidas como oscilações de Shubnikov-de Haas [20].

Até agora foi tratado o caso ideal em que apenas as energias associadas ao campo magnético estão presentes, ou seja, existem apenas os níveis de Landau. Porém, a presença de potenciais confinantes nas bordas e no interior do material (*bulk*) são importantes para a explicação de efeitos quânticos de magneto transporte. Os potenciais das bordas dão origem a um movimento eletrônico apenas pelas bordas do material, que são chamados de estados estendidos e cada um desses estados está associado a um nível de Landau. É possível mostrar que a corrente total, que é a diferença entre as correntes de cada borda, é expressa pela equação 2.17.

$$I = I_2 - I_1 = \frac{e}{h}(\mu_1 - \mu_2) \quad (2.17)$$

A relação entre o potencial entre as bordas e o potencial eletroquímico é  $eV = \mu$ , assim a

equação 2.18 expressa a relação entre a corrente total ( $I$ ) e a tensão entre as bordas ( $V_{Hall}$ ).

$$I_x^n = \frac{e^2}{h}(V_1 - V_2) = \frac{e^2}{h}V_{Hall} \quad (2.18)$$

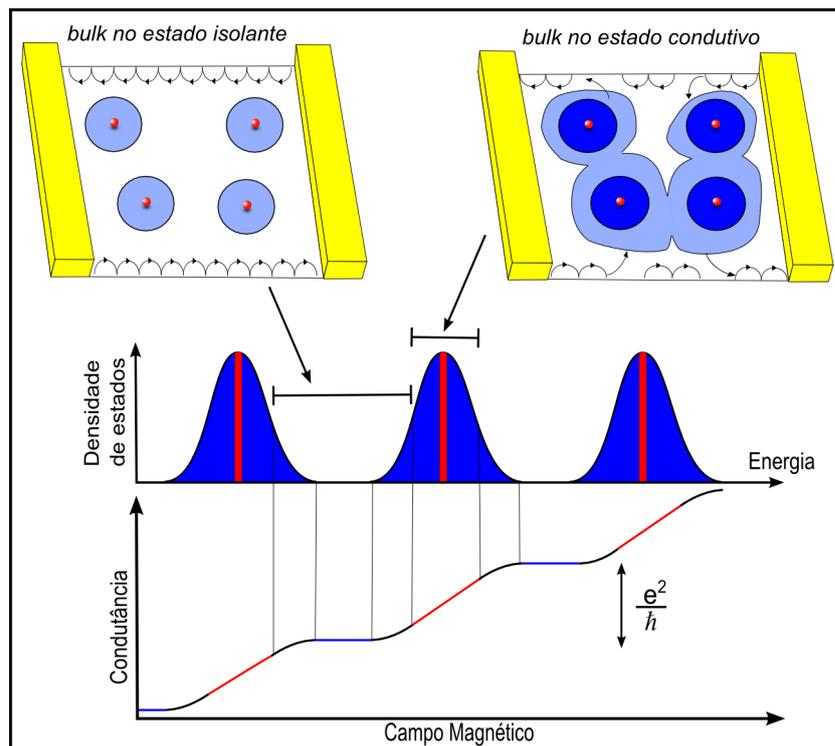
A condutância associada a essa corrente é chamada de condutância transversal ou condutância Hall e é expressa na equação 2.19.

$$G_{xy}^n = \frac{e^2}{h} \quad (2.19)$$

Se mais de um nível de Landau está disponível no sistema então a condutância total é obtida somando-se sobre todos os níveis de Landau. Assim, a condutância no material é quantizada em múltiplos inteiros de  $\frac{e^2}{h}$ , conforme é expresso na equação 2.20.

$$G_{xy} = n \frac{e^2}{h} \quad (2.20)$$

Não é possível explicar a existência de platôs de condutância usando apenas argumentos relacionados com o potencial confinante das bordas. Para isso é necessário que existam potenciais confinantes no *bulk* [21, 22], gerados por impurezas e defeitos na rede cristalina. A existência dessas impurezas cria distorções nas energias ao longo do *bulk* e dão origem a estados localizados. Desse modo o *bulk* na maior parte do tempo fica em um estado isolante e os elétrons injetados no material ficam localizados ao redor das impurezas. Nessa situação existem os platôs de condutância, cujo valor depende da quantidade de estados estendidos nas bordas. Em condições energéticas suficientes, os potenciais de impurezas do *bulk* se superpõem e o *bulk* fica condutivo. Nessa situação há uma variação da condutância entre dois platôs. Assim os potenciais de bordas e potenciais de impurezas do *bulk* são os importantes na explicação do Efeito Hall Quântico Inteiro. A dinâmica entre o *bulk* ficar no estado isolante e condutivo e sua relação com a variação da condutância está ilustrado na Figura 2.6.



**Figura 2.6:** representação do Efeito Hall Quântico em termos dos estados isolante e condutivo do *bulk*. A variação entre dois platôs da condutância ocorre nos estados próximos aos centros das bandas, que é devido à existência de canais de condução pelo *bulk*. Próximo ao final das bandas a condutância começa a variar menos, pois há menos estados condutivos, e no *gap* entre elas a condutância deixa de variar e fica fixa em um platô. A condutância mantém seu valor fixo no platô devido à existência de canais balísticos nas bordas do material, que são criados quando o centro das bandas (energias de Landau) são ocupadas.

### 2.2.4 Oscilações de Shubnikov - de Haas

A criação de estados condutivos pelo *bulk* possibilita que os elétrons das bordas possam ser espalhados. Quando isso ocorre há uma diminuição da condutância entre dois pontos da mesma borda, ou seja, há um aumento da resistividade, que é a origem das oscilações de Shubnikov-de Haas (SdH). Os picos de resistência se formam quando o *bulk* fica condutivo e são nulas quando o *bulk* fica isolante. Os picos de resistência, que caracterizam as oscilações de SdH, ocorrem no centro das bandas, ou seja, quando os níveis de Landau estão totalmente preenchidos. Entre dois picos de bandas a quantidade de estados é igual à quantidade de estados de uma banda, desse modo é possível calcular a densidade eletrônica no material analisando dois picos das oscilações de SdH. A equação 2.21 é a relação entre o campo magnético ( $B$ ) e a densidade de portadores de carga ( $n_e$ ). A equação 2.21 foi obtida da definição de fator de preenchimento, onde considerou-se que a diferença entre dois fatores de preenchimento é 1 (onde desconsiderou-se as degenerescências do problema).

$$n_e = \frac{h}{e} \Delta \left( \frac{1}{B} \right) \quad (2.21)$$

Com as oscilações de SdH é possível estimar a mobilidade quântica do grafeno. A equação 2.22 expressa a relação entre a frequência ciclotron e a mobilidade e tempo de relaxação (equação 2.22 foi derivada com auxílio da equação 5.7 (Apêndice A) e com a expressão da frequência ciclotron).

$$\mu B = \omega_c \tau \quad (2.22)$$

Se o campo magnético, aplicado perpendicularmente, for suficientemente alto, então os elétrons têm energia para completar orbitas sem espalhamento e isso significa que  $\omega_c \tau = 1$ . A equação 2.23 é uma expressão da mobilidade quântica em termos do campo magnético, que foi obtida diretamente da equação 2.22 sob a condição de orbita completa. Experimentalmente esse efeito fica evidente quando as bandas de energia (energia de Landau e energias de impurezas) começam a se separar, ou seja, quando surge a primeira oscilação Shubnikov-de Haas.

$$\mu_{quant} = \frac{1}{B} \quad (2.23)$$

### 2.2.5 Efeito Hall Quântico no grafeno monocamada

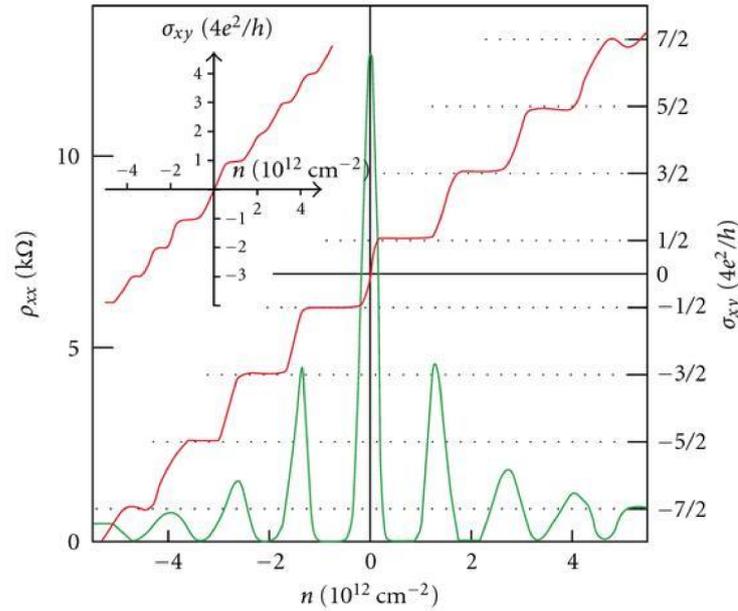
Conforme foi discutido, o Efeito Hall Quântico em semicondutores convencionais é caracterizado pela quantização da condutância entre duas bordas do material. Levando em conta a degenerescência de spin e o fator de preenchimento, a equação 2.24 expressa a condutância quantizada em um semiconductor convencional.

$$G_{xy} = g_s n \frac{e^2}{h} = \nu \frac{e^2}{h} \quad (2.24)$$

Onde,

- $g_s$  é a degenerescência de spin.
- $n$  é o número de níveis de Landau ocupados.

No grafeno monocamada se observou que as condutâncias quantizadas no Efeito Hall Quântico são diferentes de semicondutores convencionais (Figura 2.7).



**Figura 2.7:** Efeito Hall Quântico no grafeno monocamada (gráfico vermelho) e oscilações de Shubnikov-de Haas (gráfico verde). Gráfico menor no alto à esquerda: quantização da condutividade em um grafeno bicamada [1].

As diferenças são a existência de condutância quando o fator de preenchimento é zero e a existência da degenerescência de vale [12]. Devido ao fator de preenchimento ser nulo e existir variação da condutância, o efeito Hall Quântico no grafeno é chamado de Efeito Hall Quântico Anômalo. A condutância observada no grafeno, em termos das degenerescências, é expressa pela equação 2.25 [12].

$$G_{xy}^{grafeno} = g_s g_v \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{e^2}{h} = \nu_{grafeno} \frac{e^2}{h} \quad (2.25)$$

Onde,

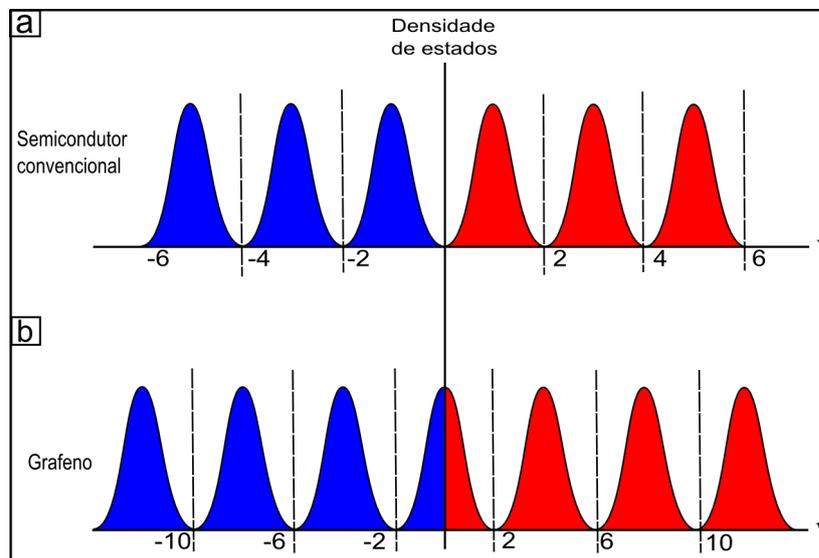
- $g_s$  é a degenerescência de spin e possui valor 2.
- $g_v$  é a degenerescência de vale e possui valor 2.

Para explicar a existência do fator  $\frac{1}{2}$  na expressão do fator de preenchimento do grafeno monocamada é necessário primeiramente comparar as energias dos níveis de Landau para o caso do grafeno e de um semiconductor convencional:

- Energias de Landau não relativísticas:  $E_n = \frac{eB\hbar}{m^*} \left(n + \frac{1}{2}\right)$

- Energias de Landau do grafeno:  $E_n = \pm v_F \sqrt{eB\hbar} \sqrt{2n}$

Em convencionais não existe uma energia definida em  $E=0$ , portanto não há estados disponíveis nessa energia. Devido à degenerescência de spin o fator de preenchimento é múltiplo inteiro de 2, conforme é ilustrado Figura 2.8a. No caso do grafeno, existe uma energia definida em  $E=0$ , portanto há uma densidade de estados acessível aos elétrons nessa energia. O fator de preenchimento é múltiplo inteiro de 4, contando as degenerescências de spin e de vale. Porém, de acordo com a expressão 2.25, o número quântico  $n$  é somado ao fator  $\frac{1}{2}$  e desse modo os fatores de preenchimento no grafeno monocamada são  $\nu = \pm 2, \nu = \pm 6, \nu = \pm 10, \dots$ , conforme expresso na Figura 2.8b.



**Figura 2.8:** a, densidade de estado em função do fator de preenchimento de um semiconductor convencional. b, densidade de estados em função do fator de preenchimento do grafeno monocamada, que ao contrário de semicondutores convencionais apresenta uma densidade de estados quando  $\nu=0$ .

De acordo com a estrutura de bandas do grafeno, em  $E=0$  a densidade de portadores de carga é nula, pois nessa situação a energia de Fermi encontra-se sobre o ponto de Dirac. Mas isso também significa que a banda de valência está completamente preenchida e metade dos estados deveriam estar ocupados, ou seja, o fator de preenchimento deveria ser  $\nu = \frac{1}{2}$ . Contudo, de acordo com a definição convencional do fator de preenchimento, o valor de  $\nu$  deveria ser igual a 0, uma vez que a densidade de elétrons é nula no ponto de Dirac. Assim, para evitar contradições entre a definição teórica e o resultado experimental, se adiciona o fator  $\frac{1}{2}$  na definição de fator de preenchimento do grafeno monocamada.

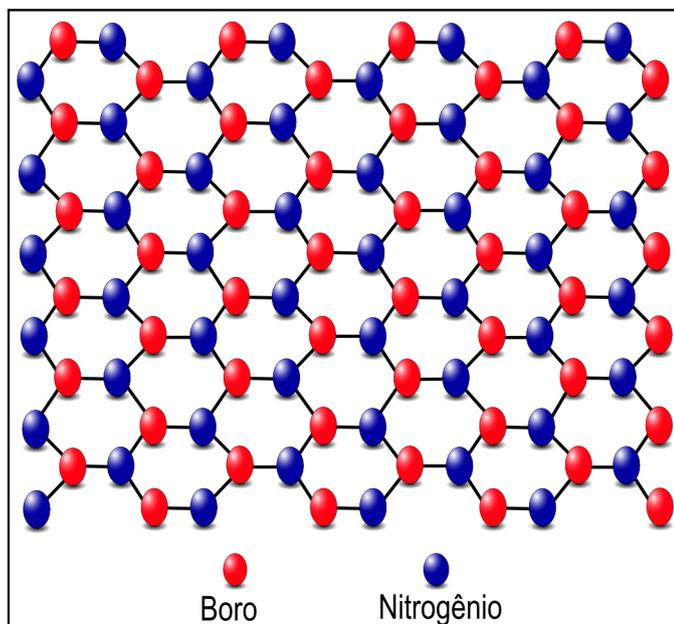
No grafeno monocamada os platôs surgem simetricamente no lado do transporte eletrônico por elétrons e buracos (em  $\nu = \pm 2, \nu = \pm 6, \nu = \pm 10, \dots$ ), que é uma assinatura do grafeno

monocamada. Desse modo, uma das aplicações do Efeito Hall Quântico no grafeno é a determinação da quantidade de camadas do grafeno. Além disso, a quantidade de níveis de Landau observados no Efeito Hall Quântico dependem da desordem do material. Em materiais com muita desordem não se observa a formação de platôs, mesmo sob aplicação de campos magnéticos intensos. Por outro lado, em amostras com boa mobilidade eletrônica o efeito é observado em campos magnéticos da ordem de militesla. Assim, a observação (ou não) do Efeito Hall Quântico é um bom tipo de medida para checar a condição de desordem de uma amostra de grafeno depositado sobre diversos substratos.

As propriedades do grafeno estão relacionadas com sua interação com o substrato. O principal substrato para o grafeno atualmente é o nitreto de boro hexagonal (hBN) e uma das propostas desse trabalho é estudar um novo substrato para o grafeno: o talco. Desse modo é feita uma descrição das principais características desses substratos.

## 2.3 Nitreto de boro hexagonal

O nitreto de boro hexagonal possui uma estrutura cristalina hexagonal, parecida com a do grafeno, mas nesse material as redes A e B são ocupadas por átomos de nitrogênio e boro (Figura 2.9).



**Figura 2.9:** estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal (hBN). Sua rede cristalina é parecida com a do grafeno, mas ao invés de átomos de carbono, é composta por átomos de nitrogênio e de boro.

Uma descrição simples da estrutura de bandas do hBN é obtida pelo método do *tight bin-*

ding, cujo cálculo do hamiltoniano é semelhante ao do grafeno. O hamiltoniano é expresso na equação 1.26 e segue o desenvolvimento proposto por R. M. Ribeiro [23].

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_B & tf \\ tf^* & \varepsilon_N \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Resolvendo a equação de autovalores chega-se na relação de dispersão do hBN, expressa na equação 1.27.

$$E = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g + 4f(k)} \quad (2.27)$$

Onde,

- $f \equiv e^{-i\frac{k_x a}{\sqrt{3}}} + 2\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right)e^{i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}}$
- $E_0 = \frac{\varepsilon_B + \varepsilon_N}{2}$
- $E_g = \varepsilon_B - \varepsilon_N$

Os parâmetros  $E_0$ ,  $E_g$  e  $t$  são calculados por primeiros princípios. Diferentemente do grafeno a presença da componente  $E_g$  induz um *gap* entre as energias das bandas de condução (energias positivas) e a banda de valência (energias negativas). O tamanho do *gap*, que varia entre 5,9 eV para monolayer e 5,4 eV para *bulk*, torna o hBN um material isolante [24].

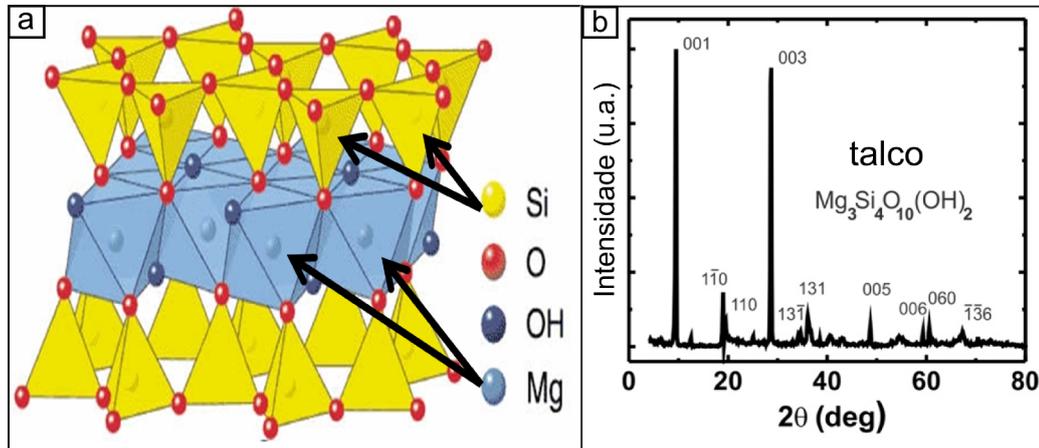
## 2.4 Talco

O talco é o principal componente cristalino da rocha conhecida popularmente como pedrasabão e é um dos materiais mais macios (1 na escala Mohs) conhecidos. Além disso, é relativamente abundante e possui variadas aplicações na indústria. Sua fórmula química é  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  e por isso é um silicato de magnésio hidratado (Figura 2.10a).

Em sua forma pura, o talco é composto majoritariamente por átomos de oxigênio, sendo composto também por átomos de hidrogênio, silício e magnésio. Contudo, é comum a presença de impurezas, como o alumínio e ferro, e sua estrutura é bastante parecida com a pirofilita. A estrutura dos cristais de talco utilizados neste trabalho foi verificada pela técnica de raio-x (Figura 2.10b)[25].

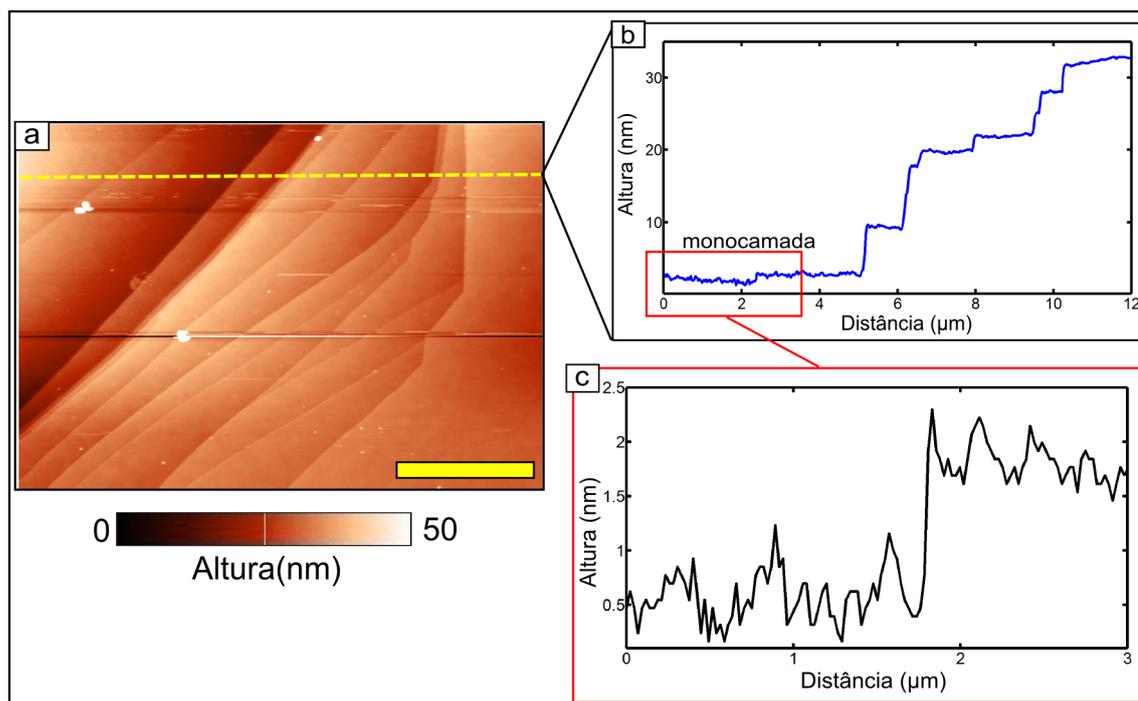
O *gap* de uma monocamada de talco foi calculada em 5,3eV [25], o que indica que o talco é um bom isolante. O talco possui constante dielétrica  $\varepsilon = 5,8$  [26], que é maior que o hBN ( $\varepsilon=3$  a

$\epsilon=4$ )[27] e o  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon=3.9$ )[28]. Além disso, seu coeficiente de dilatação térmica (entre  $T=300\text{K}$  e  $T=1000\text{K}$ ) é aproximadamente  $a = 3,7 \pm 1,4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  na direção lateral [29]. Esse valor é bem diferente do grafeno, que possui coeficiente de dilatação negativa em altas temperaturas [30] e do hBN [31], que também têm coeficiente de dilatação térmica negativo.



**Figura 2.10:** a, estrutura cristalina do talco e os átomos de sua composição. b, raio-x dos cristais de talco utilizados neste trabalho [25].

Devido às fracas ligações de van der Waals e por possuir camadas intercaladas, o talco é um cristal esfoliável (Figura 2.11a e Figura 2.11b). A análise do histograma de alturas revelou que a altura de uma monocamada de talco é aproximadamente 1,3 nm (Figura 2.11c), um pouco mais alto que o valor esperado de 1 nm [25]. Esse erro de 0,3nm na medida deve-se ao modo de operação semi contato do AFM, cuja medida pode ser influenciada, por exemplo, pela presença de cargas superficiais. Mesmo com esse erro, essa é uma monocamada de talco, pois uma bicamada teria aproximadamente 2 nm de altura.



**Figura 2.11:** a, imagem de topografia ,com o modo semicontato do AFM, de um cristal de talco esfoliado, em que se revelam diversas camadas atômicas. Escala  $4 \mu\text{m}$ . b, perfil de alturas da região marcada pela linha tracejada no item a. c, perfil de altura de uma monocamada de talco.

Estudos de microscopia de força atômica revelaram que a maioria das amostras deste trabalho possuía superfície atomicamente plana e livre de defeitos. Esse conjunto de características e a sua abundância, motivaram o estudo do talco como substrato atomicamente plano para o grafeno.

## REFERÊNCIAS

---

---

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, pp. 197–200, Nov. 2005.
- [2] L. P. Biro, P. Nemes-Incze, and P. Lambin, “Graphene: nanoscale processing and recent applications,” *Nanoscale*, vol. 4, pp. 1824–1839, 2012.
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus, and S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [4] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [5] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. HRW international editions, Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [7] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 622–634, May 1947.
- [8] J. W. McClure, “Theory of diamagnetism of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 119, pp. 606–613, Jul 1960.
- [9] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, “Band structure of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 109, pp. 272–279, Jan 1958.
- [10] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 109–162, Jan 2009.
- [11] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene,” *Nat Phys*, vol. 2, pp. 620–625, Sept. 2006.
- [12] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, “Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene,” *Nature*, vol. 438, pp. 201–204, Nov. 2005.
- [13] J. Xue, “Berry phase and the unconventional quantum Hall effect in graphene,” p. 8, 2013.
- [14] E. McCann and M. Koshino, “The electronic properties of bilayer graphene,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, no. 5, p. 056503, 2013.

- [15] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, “New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 494–497, Aug 1980.
- [16] R. B. Laughlin, “Quantized hall conductivity in two dimensions,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5632–5633, May 1981.
- [17] B. I. Halperin, “Quantized hall conductance, current-carrying edge states, and the existence of extended states in a two-dimensional disordered potential,” *Phys. Rev. B*, vol. 25, pp. 2185–2190, Feb 1982.
- [18] M. Buttiker, “Absence of backscattering in the quantum hall effect in multiprobe conductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 9375–9389, Nov 1988.
- [19] M. O. Goerbig, “Quantum Hall Effects,” *arXiv preprint*, p. 102, 2009.
- [20] J. Nikolajsen, *Bachelor Project , Nanoscience Edge States and Contacts in the Quantum Hall Effect*. 2013.
- [21] S. Luryi and R. F. Kazarinov, “Theory of quantized hall effect at low temperatures,” *Phys. Rev. B*, vol. 27, pp. 1386–1389, Jan 1983.
- [22] R. F. Kazarinov and S. Luryi, “Quantum percolation and quantization of hall resistance in two-dimensional electron gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 25, pp. 7626–7630, Jun 1982.
- [23] R. M. Ribeiro and N. M. R. Peres, “Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 235312, Jun 2011.
- [24] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal,” *Nat Mater*, vol. 3, pp. 404–409, June 2004.
- [25] A. B. Alencar, A. P. M. Barboza, B. S. Archanjo, H. Chacham, and B. R. A. Neves, “Experimental and theoretical investigations of monolayer and few-layer talc,” *2D Materials*, vol. 2, no. 1, p. 015004, 2015.
- [26] D. A. Sverjensky, “Zero-point-of-charge prediction from crystal chemistry and solvation theory,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, no. 14, pp. 3123 – 3129, 1994.
- [27] A. F. Young, C. R. Dean, I. Meric, S. Sorgenfrei, H. Ren, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, K. L. Shepard, and P. Kim, “Electronic compressibility of layer-polarized bilayer graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 235458, Jun 2012.
- [28] V. Semiconductor, “The General Properties of Si, Ge, SiGe, SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,” 2012.
- [29] H. McKinstry, “Thermal expansion of clay minerals,” *The American Mineralogist*, vol. 50, pp. 212–222, 1965.
- [30] D. Yoon, Y.-W. Son, and H. Cheong, “Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 8, pp. 3227–3231, 2011. PMID: 21728349.

- 
- [31] W. Paszkowicz, J. Pelka, M. Knapp, T. Szyszko, and S. Podsiadlo, "Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the 10–297.5 k temperature range," *Applied Physics A*, vol. 75, no. 3, pp. 431–435, 2002.

# Capítulo 3

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

---

---

*"Ciência requer 10% de inspiração e 90% de transpiração"*

—Albert Einstein

---

### 3.1 Introdução

O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar eletricamente e com AFM dispositivos de grafeno sobre  $\text{SiO}_2$ , hBN e sobre um novo substrato atômicamente plano: o talco. A produção de dispositivos de grafeno sobre  $\text{SiO}_2$  e sobre substratos atômicamente planos é um processo composto por diversas etapas, que são resumidas no esquema da Figura 3.1. Dentre essas etapas destacam-se os processos de limpeza para eliminação de resíduos das fitas de esfoliação e dos processos de litografia. As caracterizações de superfície e da quantidade de camadas atômicas do grafeno e dos substratos são feitas com técnicas de microscopia óptica, espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*). O processo de transferência, em que deposita-se o grafeno sobre os substratos atômicamente planos, é feito em um equipamento que realiza movimentos micrométricos nas direções  $xyz$ . Por fim, existem as etapas de definição do dispositivo, compostas pelo desenvolvimento dos contatos elétricos, com as etapas de litografia e a evaporação metálica, e em alguns casos é necessário definir os dispositivos com corrosão de plasma de  $\text{O}_2$ .

No fim deste capítulo é descrita a instrumentação utilizada para realizar as medidas elétricas e de magneto transporte em dispositivos de grafeno. É descrito como os dispositivos são acoplados ao sistema de medidas, quais configurações de contatos são utilizadas e é apresentada uma breve discussão sobre vantagens e desvantagens de cada configuração. Para medir as propriedades elétricas dos dispositivos é preciso conectá-los aos equipamentos de medidas, cuidar

para que a transmissão de dados esteja livre de ruídos e escolher a geometria apropriada para o estudo a ser realizado. Nosso aparato experimental permite estudar as propriedades eletrônicas do grafeno controlando condições de temperatura ( $T$ ), campo magnético ( $B$ ) e condições eletrostáticas estáveis.



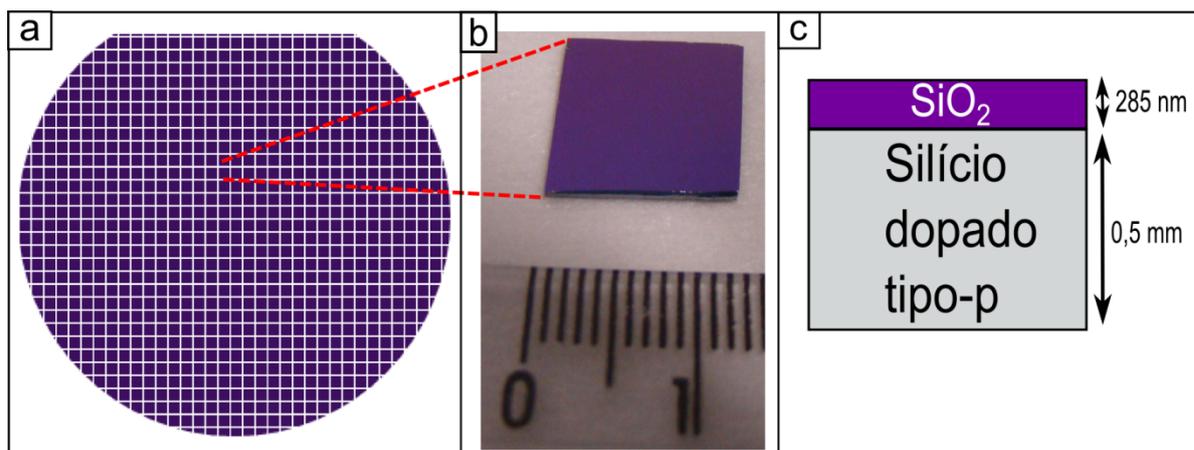
Figura 3.1: Esquema das principais etapas de produção de dispositivos eletrônicos de grafeno depositado sobre diversos substratos.

## 3.2 Preparação dos substratos de base, dos substratos atômicamente planos e do grafeno

### 3.2.1 Si/SiO<sub>2</sub>

Seguindo os métodos propostos por Novoselov et al [1], como base para os dispositivos utilizam-se substratos de Si/SiO<sub>2</sub>. Esses substratos foram extraídos de uma pastilha (*wafers*) de

silício fortemente dopado tipo-p sobre o qual foi crescido aproximadamente 285 nm dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) (Figura 3.2a e Figura 3.2c). O tamanho aproximado de uma pastilha é de  $10 \text{ cm}^2$ , o que é grande para a confecção dos dispositivos. Por isso ela foi clivada (cortada) em quadrados com aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  com uma caneta com ponta de diamante (Figura 3.2b). Para evitar danos durante a clivagem cobriu-se a superfície do  $\text{SiO}_2$  com uma fita adesiva azul, usada frequentemente na indústria de semicondutores por conter poucos resíduos.

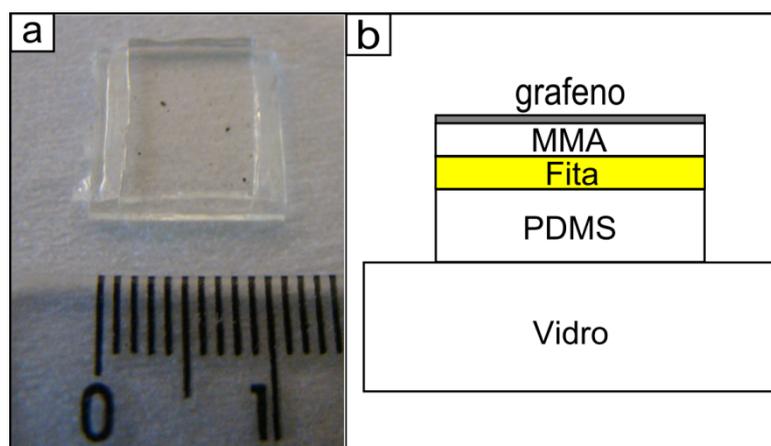


**Figura 3.2:** a, representação de um wafer de Si/SiO<sub>2</sub> clivado em quadrados de  $1 \text{ cm}^2$ . b, um dos substratos de Si/SiO<sub>2</sub> clivado. c, ilustração de perfil do Si/SiO<sub>2</sub>, indicando as alturas do silício e do dióxido de silício crescido termicamente.

A fita azul mantém a superfície do  $\text{SiO}_2$  protegida durante a clivagem, contudo ao ser removida ela deixa resíduos sobre a superfície do  $\text{SiO}_2$ . Para remover esses resíduos foram utilizados reagentes químicos e em seguida plasma de  $\text{O}_2$  (os processos e caracterizações de limpeza estão descritos em detalhe no Apêndice B). Imediatamente depois da limpeza do  $\text{SiO}_2$  foi feita a deposição do grafeno ou dos substratos atômicamente planos, de modo que se evitasse a deposição de sujeiras e resíduos sobre a superfície limpa.

### 3.2.2 Membrana

A membrana é um componente importante do processo de transferência e serve de substrato provisório para o grafeno (Figura 3.3a). Ela é constituída por um pedaço de vidro, silicone (PDMS), fita adesiva e um polímero (Figura 3.3b). Todos os componentes possuem bastante transparência e o mínimo de resíduos.



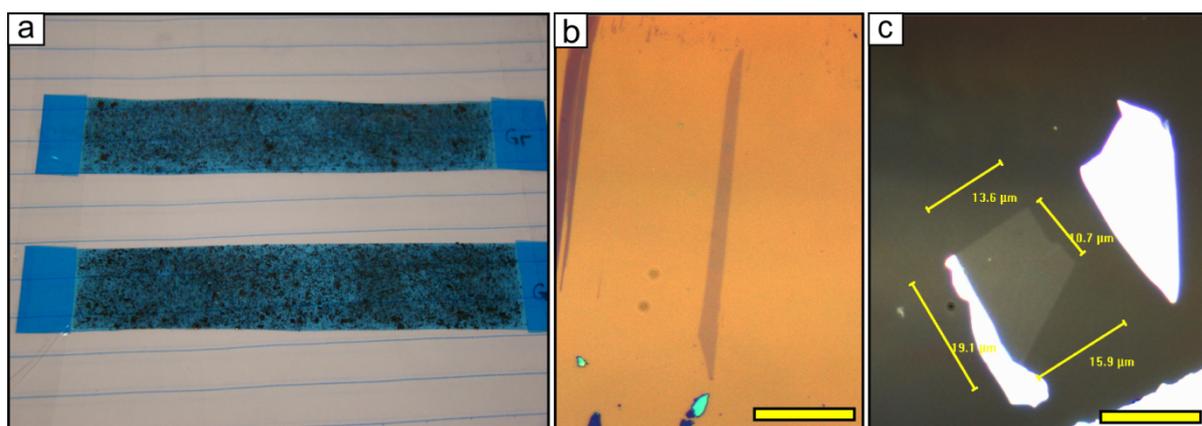
**Figura 3.3:** a, uma membrana com grafite esfoliado (pontos pretos na superfície). b, ilustração de perfil de uma membrana e seus principais componentes.

Para a preparação da membrana um vidro foi clivado em quadrados com aproximadamente  $15 \text{ mm}^2$  de área superficial e 1 mm de altura. Em seguida a superfície do vidro foi limpa com acetona, álcool isopropílico(ISO) e jato de gás  $\text{N}_2$ . O PDMS foi preparado em forma líquida e depositado sobre uma superfície bem plana (normalmente sobre uma pastilha de  $\text{Si/SiO}_2$ ) e foi mantido em uma estufa em vácuo e em temperatura  $T \sim 60^\circ\text{C}$ . No fim desse processo, que durou aproximadamente 1 hora, o PDMS virou um filme sólido e sem bolhas. Após isso, o PDMS foi retirado da estufa, cortado em pedaços com aproximadamente  $15\text{mm} \times 8\text{mm}$  e, por fim, um dos pedaços foi colocado no centro do vidro. Para sustentar o polímero sobre o PDMS colocou-se uma fita adesiva transparente sobre o PDMS. Os componentes descritos constituem a base da membrana e sobre ela foi depositado um polímero, que serviu de substrato provisório ao grafeno.

O polímero utilizado neste trabalho foi o metil metacrilato (MMA EL9). Ele foi depositado na forma líquida sobre a fita adesiva e em seguida um equipamento de alta rotação (*spinner*) distribuiu uniformemente o MMA líquido sobre a superfície da fita. Depois dessa distribuição a base da membrana foi levada a uma chapa quente, para o MMA mudasse da fase líquida para a sólida. Normalmente utiliza-se uma receita padrão, com uma rotação específica do *spinner* e um tempo fixo na chapa quente, de modo que a espessura e a rigidez do MMA sejam parecidas em diversas membranas produzidas. Por fim, a membrana é retirada da chapa quente e o próximo passo é a esfoliação mecânica de grafite, para que pudessem ser obtidos grafenos sobre as membranas.

### 3.2.3 Técnicas de obtenção de grafeno

Os resultados desse trabalho são baseados na técnica de esfoliação mecânica de flocos de grafite, que foram fornecidos pela empresa Nacional de Grafite Ltda e caracterizam-se pela alta qualidade cristalográfica. A técnica de esfoliação mecânica consiste em colocar os cristais de grafite sobre a fita adesiva azul e em seguida divide-se sucessivas vezes o cristal até a fita ficar completamente preenchida (Figura 3.4a).



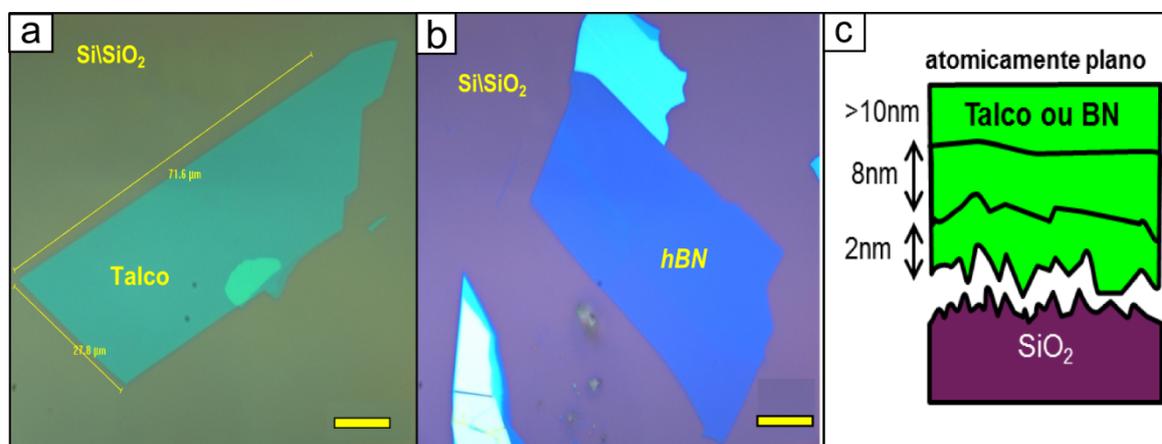
**Figura 3.4:** a, grafite esfoliado sucessivas vezes sobre a fita adesiva azul. b, grafeno monocamada sobre SiO<sub>2</sub>. Escala 30 μm. c, grafeno monocamada sobre a membrana de MMA. As regiões brancas são flocos de grafite. Escala 10 μm.

Após a esfoliação mecânica a superfície da fita, com o lado do grafite esfoliado, foi colocada em contato com a superfície do substrato (membrana ou SiO<sub>2</sub>). Em seguida fez-se uma pressão sobre a fita e por fim ela foi retirada do contato com o substrato. Os processos de limpeza com reagentes químicos e com tratamento térmico com Ar/H<sub>2</sub>, são necessários apenas se o substrato for o SiO<sub>2</sub>. A primeira caracterização dos substratos foi com microscopia óptica, onde se mapeou a superfície da membrana ou do SiO<sub>2</sub> em busca de grafenos monocamadas. Para facilitar a visualização do grafeno, o contraste óptico foi modificado na CCD, mudando as configurações de cores das amostras. Para facilitar o processo de transferência e confecção dos contatos, procurou-se monocamadas de grafeno com largura maior que 1 μm e comprimento maior que 10 μm. Além disso, as superfícies das possíveis monocamadas deviam estar visivelmente limpas e sem defeitos (Figura 3.4b e Figura 3.4c). A caracterização da quantidade de camadas é feita com análise do histograma da imagem óptica e por espectroscopia Raman. As técnicas de mapeamento e caracterização de camadas estão descritas em detalhes no Apêndice C.

### 3.2.4 Esfoliação mecânica do hBN e talco

Para reduzir a influência das imperfeições da superfície do  $\text{SiO}_2$  sobre o transporte eletrônico do grafeno realizou-se a deposição de cristais atômicamente planos sobre o  $\text{SiO}_2$ . A matriz dos substratos atômicamente planos de hBN foram cristais de alta qualidade fornecidos pelos cientistas K. Watanabe e T. Taniguchi do *NIMS – National Institute of Material Science* - Japão. A matriz dos substratos atômicamente planos de talco foram cristais fornecidos pelo professor Bernardo R. A. Neves, do Departamento de Física da UFMG.

Seguindo o método de esfoliação mecânica de grafite, os cristais de talco e hBN foram divididos com a fita adesiva azul, de modo que no final do processo a fita ficasse uniformemente preenchida. Em seguida o lado da fita com os cristais esfoliados foi colocada em contato com a superfície do  $\text{SiO}_2$  (limpo), pressionada e em seguida retirada. Os resíduos da fita foram retirados com reagentes químicos e em seguida realizou-se o tratamento térmico com  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (Apêndice B). Com microscopia óptica mapeou-se a superfície do  $\text{SiO}_2$  em busca de flocos de hBN ou talco. Para facilitar o processo de transferência apenas flocos com área superficial maior que  $20 \mu\text{m}^2$ , sem resíduos e defeitos aparentes na superfície foram utilizados (Figura 3.5a e Figura 3.5b).



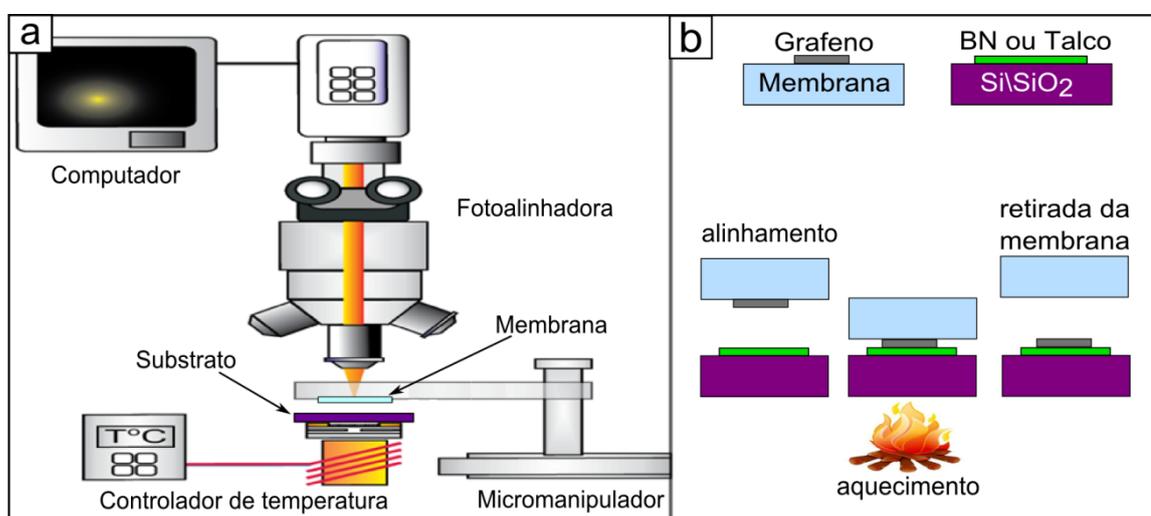
**Figura 3.5:** a, imagem de microscopia óptica de um floco de talco depositado sobre  $\text{SiO}_2$ . Escala:  $10 \mu\text{m}$ . O par de pontos pretos na imagem são sujeiras da lente. b, imagem de microscopia óptica de um floco de hBN. Escala:  $10 \mu\text{m}$ . c, ilustração de perfil de um floco de talco ou hBN sobre uma superfície rugosa de  $\text{SiO}_2$ .

Os flocos procurados deveriam ter mais que 10 nm de altura, pois nessa altura a superfície já é atômicamente plana (Figura 3.5c), e menos que 30 nm de altura, pois isso facilita a construção dos contatos elétricos. A caracterização inicial das alturas foi feita analisando a diferença de contraste óptico entre o  $\text{SiO}_2$  e o floco do possível substrato. A caracterização precisa dos flocos foi feita com o AFM (Apêndice C), onde mediu-se a altura e características da superfície, como a rugosidade e a presença de defeitos ou pequenos resíduos. Após essas etapas de caracterização

as amostras estavam preparadas para a deposição do grafeno para o substrato atômicamente plano. Esse processo de deposição foi realizado no sistema de transferência.

### 3.3 Deposição de grafeno sobre substratos atômicamente planos

O processo de deposição de grafeno para os substratos atômicamente planos segue o método proposto por Zomer et al [2]. Dois equipamentos compõem o sistema de transferência: a fotoalinhadora e o sistema de aquecimento (Figura 3.6a).



**Figura 3.6:** a, ilustração de um sistema de transferência e seus principais componentes. b, principais procedimentos durante o processo de transferência.

Pela foto alinhadora foi feito o alinhamento e a transferência do grafeno para o substrato escolhido. Nela existe uma base na qual ficou apoiado o substrato de base SiO<sub>2</sub>. Essa base pode ser movimentada micrometricamente nas direções xyz e pode ser girada em ângulos de até 30°. Um microscópio óptico foi acoplado à foto alinhadora, de modo que fosse possível observar o substrato e o grafeno. O sistema de aquecimento, composto por um controlador de temperaturas, uma base de molibdênio (que suporta altas temperaturas), um resistor para aquecimento da base e um termopar, foi responsável por dissolver o polímero no final do processo de transferência.

Antes de iniciar o processo de transferência deve-se posicionar o substrato e o grafeno nos equipamentos. O substrato de base SiO<sub>2</sub> foi apoiado sobre a base de molibdênio e inserido sobre a base da foto alinhadora, de modo que a face dos substratos ficasse virada para cima. A membrana (PDMS+FITA+MMA+Grafeno) foi retirada do vidro, posicionada sobre um suporte e inserida na foto alinhadora, de modo que a superfície com grafeno ficasse virada para baixo (Figura 3.6a). Depois do posicionamento iniciou-se o a deposição do grafeno para o substrato,

que consiste de 3 processos (Figura 3.6b). O primeiro processo é o alinhamento com o microscópio óptico e o micro manipulador da foto alinhadora. Com eles alinham-se o grafeno e o floco do substrato atômicamente plano (hBN ou talco). Em seguida a base, foi levantada lentamente, onde manteve-se o cuidado de manter o alinhamento entre o floco de hBN (ou talco) e o grafeno. Quando o grafeno encostou no floco de hBN (ou talco) iniciou-se o aquecimento do substrato de base SiO<sub>2</sub> até  $T \sim 115^\circ\text{C}$  (temperatura de derretimento do MMA). Com o MMA ainda na fase líquida iniciou-se a descida da base, separando o substrato de base e a membrana.

Depois do processo de transferência o grafeno está depositado sobre o hBN (ou talco), contudo o MMA derretido fica espalhado pelo SiO<sub>2</sub>. Os resíduos de MMA foram removidos com os processos de limpeza com reagentes químicos e tratamento térmico com Ar/H<sub>2</sub>, descritos no Apêndice B. Depois da limpeza da superfície as amostras foram caracterizadas com microscopia óptica e principalmente com AFM (Apêndice C). Com as técnicas de AFM analisaram-se a presença de defeitos na superfície do grafeno, isto é, a existência de resíduos, dobras e rasgos. Além disso, caracterizaram-se as regiões atômicamente planas do grafeno. Após a preparação e caracterização, as amostras estavam prontas para o processo de litografia e evaporação metálica, que foram as últimas etapas da preparação dos dispositivos.

## 3.4 Construção dos contatos elétricos

As amostras de grafeno depositado sobre substratos atômicamente planos podem ser utilizadas em pesquisas óticas, como por exemplo espectroscopia Raman, e pesquisas de morfologia e estruturais, utilizando por exemplo técnicas de AFM. Entretanto, neste trabalho os principais estudos foram baseados em medidas elétricas em dispositivos, assim foi necessário construir contatos elétricos no grafeno. Nesse caso duas técnicas podem ser utilizadas: técnica de litografia óptica e técnica de litografia eletrônica. A primeira permite confecção de contatos geralmente maiores, mas limita-se a regiões acima de 1  $\mu\text{m}$ . Os dispositivos deste trabalho raramente apresentaram regiões dessa ordem de grandeza, assim utilizou-se a técnica de litografia por feixe eletrônico para a construção dos contatos elétricos. As geometrias de dispositivos utilizadas e suas principais vantagens e desvantagens estão descritas em detalhes no Apêndice D.

### 3.4.1 Microscópio Eletrônico de Varredura

O MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura - foi o equipamento que definiu as regiões dos contatos elétricos e das regiões corroídas em etapas de plasma de O<sub>2</sub>. Esse equipamento é

composto pela câmara da amostra e pelo canhão de elétrons e controlador de feixe eletrônico (Figura 3.7). Na câmara da amostra realiza-se o vácuo e coletam-se informações do feixe retro espalhado, que possibilita a visualização de regiões pequenas na amostra. O canhão de elétrons gera o feixe eletrônico por meio da aceleração de elétrons e o alinhador de feixe, composto pelas lentes colimadoras e objetivas, controla a incidência do feixe na amostra. Controla-se a energia do feixe incidente de acordo com o tamanho do dispositivo desejado e com o tipo de polímero trabalho.

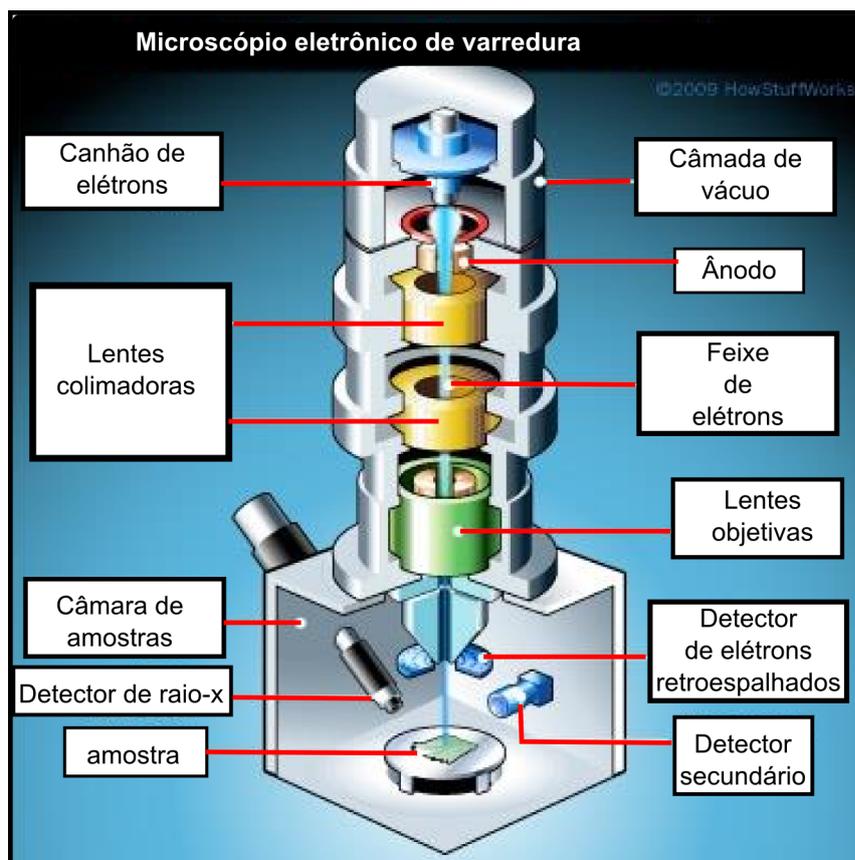
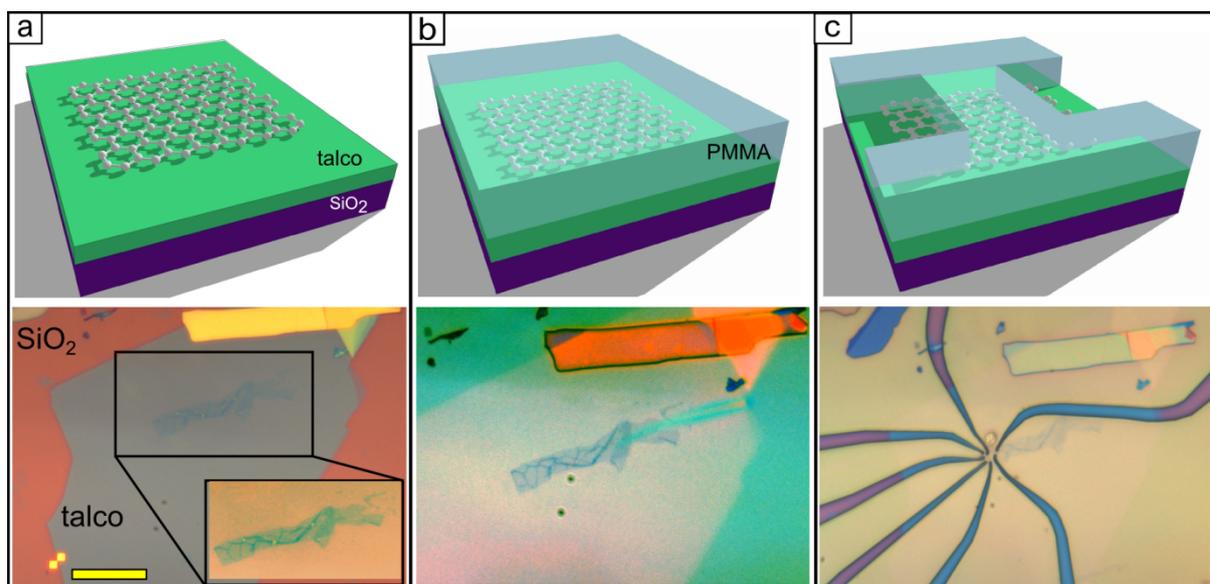


Figura 3.7: ilustração de um microscópio eletrônico de varredura e seus principais componentes [3].

### 3.4.2 Litografia eletrônica

Para o processo de litografia depositou-se um polímero sobre a amostra, cuja função foi delimitar as regiões dos contatos e do plasma e proteger as outras regiões no processo de evaporação metálica. Neste trabalho, em que se definiram regiões maiores que 500 nm de largura, se utilizou o polímero PMMA C4 495K. A altura do filme de PMMA depositado, importante para as diversas etapas de litografia, é disponibilizada pelo manual do fabricante do polímero. Nele especifica-se a rotação do *spinner* e o tempo e temperaturas na chapa quente, de modo que se

atingam as alturas desejadas do polímero depositado sobre a amostra. Se for necessário conhecer com exatidão a altura do polímero podem ser usadas técnicas de elipsometria. Para evitar problemas na remoção metálica (no fim do processo de construção do dispositivo) usou-se a razão 1:3 entre a altura do contato e a altura do polímero. Deste modo, para uma altura de polímero de aproximadamente 300 nm, que foram utilizadas nesse trabalho, podem ser construídos contatos de até 100 nm de altura. O processo de deposição do PMMA sobre a amostra consiste em depositá-lo na forma líquida sobre a amostra, em seguida levá-lo para o *spinner* e por fim aquecê-lo na chapa quente até atingir a fase sólida (Figura 3.8a e Figura 3.8b).



**Figura 3.8:** a, ilustração do grafeno depositado sobre o talco e imagem de microscopia óptica do grafeno sobre um floco de talco. Figura ampliada: imagem com contraste de cor melhorada para melhor visualização do grafeno. Escala 10  $\mu\text{m}$ . b, ilustração de uma amostra após a deposição do PMMA e imagem de microscopia óptica do grafeno coberto com PMMA. c, ilustração da amostra após a litografia e revelação do PMMA e imagem de microscopia óptica das regiões dos contatos (em azul e roxo) reveladas. As escalas das figuras b e c são diferentes da figura a.

No processo de litografia o feixe eletrônico incide sobre o polímero e quebra suas cadeias poliméricas, ou seja, sensibiliza o PMMA nas regiões de incidência do feixe. Para remover as regiões sensibilizadas utilizou-se um solvente que reage apenas com as cadeias poliméricas quebradas e que preserva o polímero que não foi sensibilizado (Figura 3.8c). O tipo de solvente utilizado também depende do tipo do polímero e neste trabalho, seguindo a recomendação do fabricante do PMMA, usou-se o MiBK ou ISO diluído em água DI.

### 3.4.3 Etapas de definição do dispositivo

Normalmente existem duas ou três etapas para definir o formato do dispositivo: a criação de marcas de alinhamento, criação de canais dos contatos pelo PMMA e definição de regiões

para a corrosão com plasma de  $O_2$ . Em cada etapa cria-se um projeto, isto é, desenham-se as marcas, contatos ou regiões de plasma, no programa DesignCad. Cada projeto é inserido no programa que controla o MEV e com base nele o MEV direciona o feixe eletrônico nas regiões de litografia da amostra.

#### **3.4.3.1 Marcas de alinhamento**

As marcas de alinhamento são pequenas figuras (500 nm) com formatos de borda e de corpo retos, como por exemplo, um +. Na litografia esses quadrados foram definidos ao redor da amostra e em seguida foi feita uma evaporação metálica (descrita na subseção 2.4.4) para fixá-las no substrato base. O MEV utilizou essas marcas para alinhar com precisão o feixe sobre a amostra nas litografias de contato e de plasma.

#### **3.4.3.2 Litografia de plasma**

O processo de corrosão por plasma de  $O_2$  foi utilizado em amostras nas quais o grafeno continha imperfeições ou que criasse conexão elétrica (fora do dispositivo) entre dois contatos elétricos. Na litografia foram definidas regiões ao redor do dispositivo, isto é, ao redor das regiões atômicamente planas. Em seguida o reagente removeu a região da litografia e a região do dispositivo ficou coberta pelo PMMA. A amostra foi inserida no equipamento de plasma de  $O_2$ , que removeu as regiões que não estavam protegidas pelo PMMA. Nesse processo de corrosão a amostra não ficou muito tempo exposta ao plasma, pois o oxigênio reativo também interage com o PMMA que protege o dispositivo. Esse processo é parecido com o de limpeza do substrato de base  $SiO_2$ , descrito no Apêndice B. O PMMA é removido, após a etapa de plasma, com o processo de limpeza utilizando reagentes químicos.

#### **3.4.3.3 Criação de canais dos contatos elétricos no PMMA**

A última etapa de litografia foi a criação de canais pelo PMMA, onde foram depositados os metais que compõe os contatos elétricos. Com as marcas de alinhamento o MEV alinha precisamente o feixe, seguindo projeto dos contatos, sobre a região definida pelo plasma. Na outra extremidade dos canais criam-se quadrados de aproximadamente  $170 \mu m^2$ , chamados de pads, cuja função foi conectar eletricamente os contatos elétricos ao sistema de medidas elétricas. Depois da litografia a amostra foi levada, ainda com PMMA, para a evaporação dos metais.

### 3.4.4 Evaporação de metais e o processo de lift off

A evaporação metálica ocorre dentro de uma evaporadora, que contém uma câmara de alto vácuo e permite o aquecimento do metal até a transição sólido-vapor. Para uma discussão detalhada dos tipos de metais utilizados e o motivo de usa-los, recomenda-se a leitura do Apêndice F. O ouro foi o principal metal utilizado em dispositivos eletrônicos deste trabalho. Porém, ele não possui boa aderência com o  $\text{SiO}_2$  e por isso, entre o ouro e o  $\text{SiO}_2$  foi depositado o cromo. Na evaporadora fixou-se a amostra sobre um suporte, que foi inserido de modo que a superfície da amostra ficasse virada para baixo. Os metais utilizados foram colocados sobre bases de tungstênio (cadinhos), que ficam posicionadas abaixo da amostra. Durante a evaporação metálica fez-se um alto vácuo dentro da evaporadora, tipicamente da ordem de  $P \sim 10^{-6}$  torr, para garantir que nenhum contaminante fosse depositado na amostra. Em seguida, o aquecimento dos cadinhos foi feita por passagem de corrente elétrica (normalmente entre  $i=50$  A e  $i=100$  A) até que o metal evaporasse. Deste modo o metal foi depositado sobre toda a amostra e com um medidor de espessura, no interior da evaporadora, foi possível determinar sua espessura. Para as amostras apresentadas neste trabalho depositou-se aproximadamente 3 nm de cromo e 50 nm de ouro. Quando a espessura atingiu o valor determinado diminuiu-se a corrente, terminando a evaporação metálica. Devido à diferença de alturas entre o PMMA e os contatos, criou-se um “degrau”, entre os metais na região dos contatos e o metal sobre o PMMA (Figura 3.9a).

A remoção do PMMA foi feita em um processo conhecido como lift off. Nesse processo a amostra foi mergulhada em um béquer com acetona, que removeu todo o PMMA da amostra. Após a remoção do PMMA criou-se uma película de acetona entre os metais e o  $\text{SiO}_2$ . A película formou-se apenas abaixo dos metais que estavam sobre o PMMA, uma vez que a acetona não penetra abaixo dos metais dos contatos (que estavam aderidos diretamente no  $\text{SiO}_2$ ). Para a remoção da película e dos metais sobre ela um jato de acetona foi direcionado na amostra. A colisão do jato com a amostra foi suficiente para remover os metais de cima da superfície da amostra e por fim apenas os metais dos contatos elétricos ficaram sobre o  $\text{SiO}_2$  (Figura 3.9b e Figura 3.9c). Por fim, a limpeza final do dispositivo foi feita inicialmente com reagentes químicos e em seguida foi realizada a limpeza com tratamento térmico com  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (Apêndice B). Em algumas amostras a etapa final de litografia foi do plasma, que serve para definir a geometria dos dispositivos (como a barra Hall) ou para remover regiões de grafeno que conectava eletricamente 2 contatos (Figura 3.9d). Com os dispositivos prontos, eles foram conectados no sistema de medidas elétricas, que é onde realizaram-se as medidas elétricas.

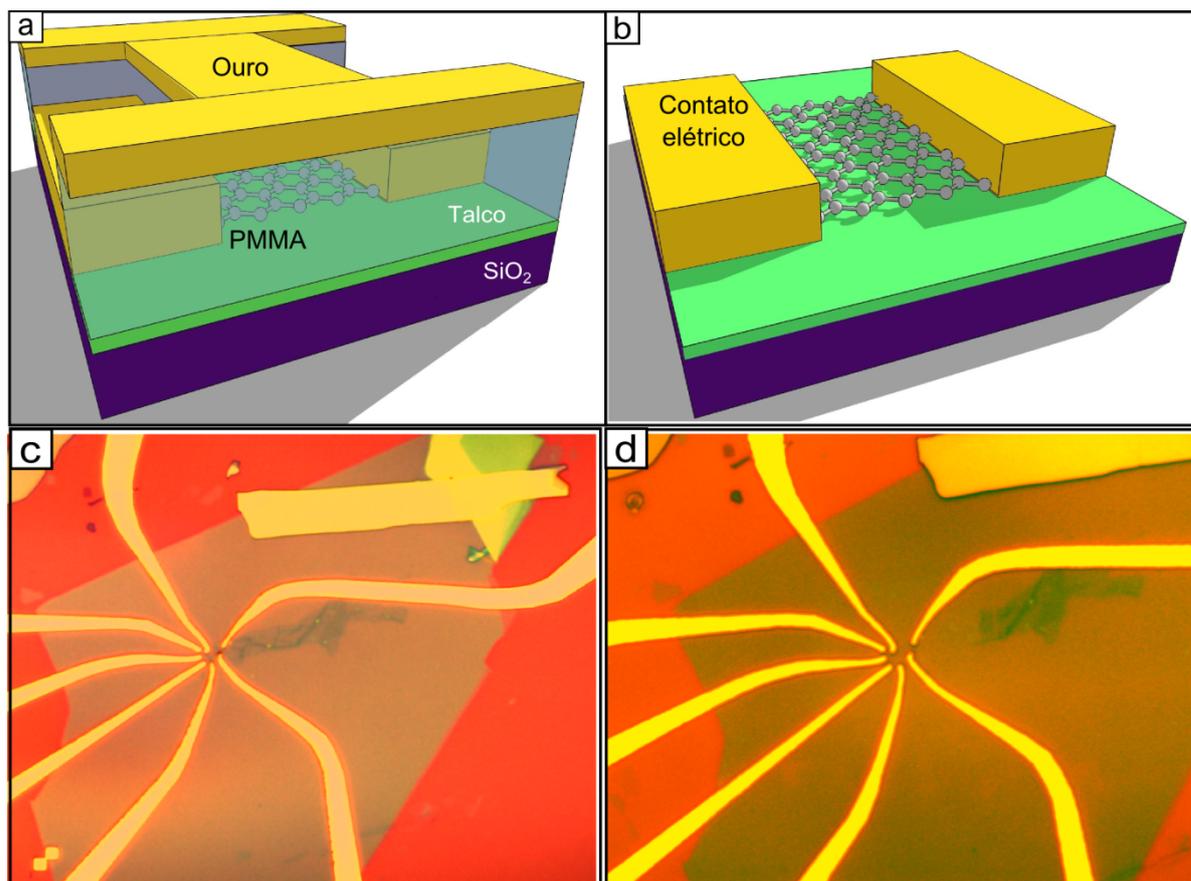


Figura 3.9: a, ilustração de uma amostra após a evaporação metálica, demonstrando a existência de um degrau entre o metal no PMMA e o metal na amostra. b, ilustração do dispositivo após o processo de lift off. c, imagem óptica da amostra após a evaporação. d, imagem óptica da amostra após o plasma, que foi a etapa final da litografia.

## 3.5 Instrumentação

### 3.5.1 *Chip* e a haste de medidas elétricas

Para a realização de medidas elétricas o dispositivo foi unido ao *chip*, uma peça que ligou eletricamente o dispositivo aos instrumentos de medidas elétricas. A região do *chip* na qual o dispositivo foi encaixado mede 8mm x 4mm, contudo o Si/SiO<sub>2</sub> mede aproximadamente 10x10 mm<sup>2</sup>. Para que o dispositivo encaixasse no *chip* foi necessário clivar o substrato de base Si/SiO<sub>2</sub>. A clivagem foi realizada com uma caneta de ponta de diamante e no fim do processo os resíduos foram retirados da superfície do dispositivo com gás N<sub>2</sub>. Depois disso o dispositivo foi conectado eletricamente ao *chip* em duas etapas. Na primeira etapa o dispositivo foi colado no *chip* com tinta prata, que uniu eletricamente a base de silício do dispositivo e a parte metálica do *chip*. Na segunda etapa foi utilizado um equipamento de costura (*WireBonder*), que realizou uma conexão por fios metálicos entre os contatos micrométricos do dispositivo e os contatos elétricos do *chip* (Figura 3.10b).

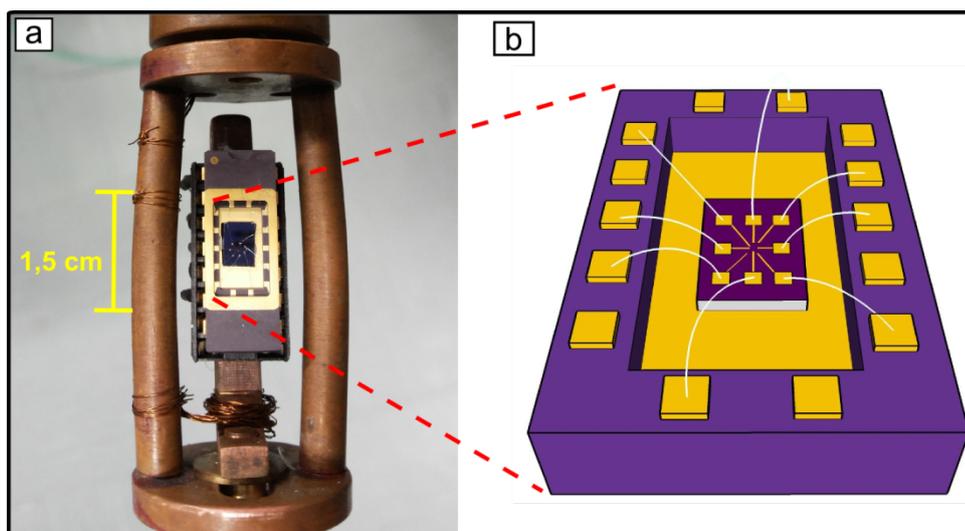


Figura 3.10: a, dispositivo no *chip* e encaixado na haste de medidas elétricas. b, ilustração do dispositivo unido eletricamente ao *chip*.

Depois do processo de conexão elétrica entre o dispositivo e o *chip*, o conjunto foi encaixado na haste de medidas e inserido dentro do criostato (Figura 3.10a). Uma vez unido eletricamente ao *chip* foi necessário um grande cuidado para evitar que cargas estáticas descarregassem sobre os dispositivos. Os dispositivos foram manipulados sempre por pessoas aterradas e todos os contatos da haste eram aterrados previamente antes que o *chip* fosse conectado à haste.

### 3.5.2 Equipamentos de medidas elétricas

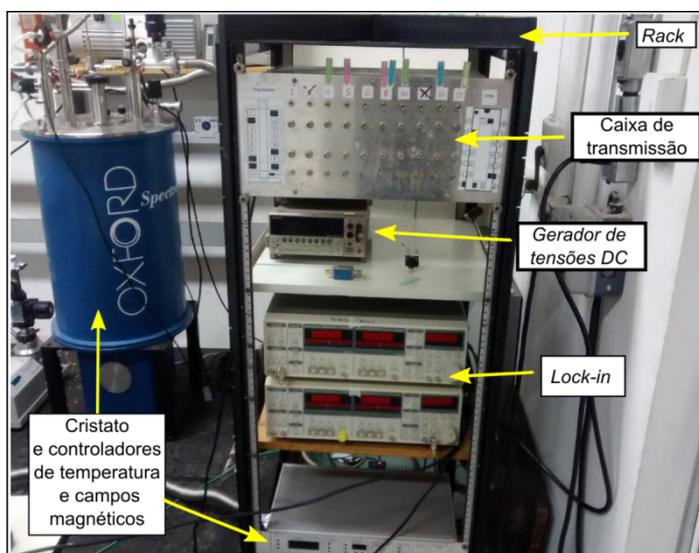
O principal equipamento utilizado para a realização das medidas elétricas foi o criostato Spectromag da empresa Oxford Instruments, com capacidade de manter atmosfera inerte de hélio e controle de temperaturas entre  $T=300$  K e  $T=1,2$  K (Figura 3.11). Ele possui em seu interior uma bobina supercondutora, que gera campo magnético de até  $B=8$  T, suficiente para medições de magneto transporte em amostras com alta mobilidade eletrônica.

A haste de medidas, com o dispositivo, foi inserida no interior do criostato e em seguida foi ligada eletricamente ao armário de medidas (*rack*), no qual estavam os equipamentos de medidas elétricas e a caixa de transmissão (Figura 3.11). A caixa de transmissão possui chaves seletivas que permitem que cada contato do dispositivo seja designado a três possíveis estados: 1-ligado ao instrumento de medida, 2-desligado e 3-aterrado. Cada uma dessas funções foi escolhida de acordo com a medida a ser realizada, entretanto a função 3 sempre precisava ser acionada na inserção ou troca de amostras. Essa condição foi necessária para evitar que cargas estáticas se acumulassem e danificassem os dispositivos durante trocas ou inserções.

Pelo *rack* e caixa de transmissão os vários equipamentos de medidas foram ligados ao

dispositivo. Os equipamentos de medidas elétricas foram:

- Gerador de tensão (Keithley 2400), capaz de aplicar tensões DC acima de 100V.
- Multímetro (Keithley 2100) usado na maioria das medidas na função amperímetro e na função voltímetro.
- Pré amplificador de corrente, usado em conjunto com o multímetro (Keithley 2100) para medidas de corrente até a ordem de  $10^{-12}$  A.
- Amplificadores Lock-in (Stanford SR830 DSP), utilizados para minimizar a interferência de ruídos nas medidas e para aplicação de tensões AC no dispositivo.
- Controlador de temperatura, controlador de campo magnético e leitor de pressão utilizados para regular as condições dentro do criostato.



**Figura 3.11:** equipamento de resfriamento de amostras até  $T=1,2$  K e aplicação de campos magnéticos até  $B= 8$  T e o rack e equipamentos de medidas elétricas.

Todos equipamentos foram controlados remotamente por meio de interfaces GPIB/PC e utilizou-se majoritariamente o programa MATLAB para análises de dados e construção dos gráficos. A metodologia de medidas e testes da rigidez dielétrica dos dispositivos estão descritos em detalhes no Apêndice E.

## REFERÊNCIAS

---

---

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films.,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [2] P. J. Zomer, S. P. Dash, N. Tombros, and B. J. van Wees, “A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 23, pp. –, 2011.
- [3] J. Atteberry, “How scanning electron microscopes work,” 2015 (acesso: Fevereiro, 2015). <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope.htm>.

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

---

*"Não sei como pareço aos olhos do mundo, mas eu mesmo vejo-me como um pobre garoto que brincava na praia e se divertia em encontrar uma pedrinha mais lisa uma vez por outra, ou uma concha mais bonita do que de costume, enquanto o grande oceano da verdade se estendia totalmente inexplorado diante de mim."*

—Issac Newton

---

### 4.1 Introdução

Nesse capítulo são apresentados os resultados de medidas de transporte eletrônico e de magneto transporte em dispositivos de grafeno depositado sobre o SiO<sub>2</sub>, o hBN e o talco. A maioria dos dispositivos foi caracterizada eletricamente no interior do criostato, com uma atmosfera inerte de hélio e em  $T=1,2$  K. Também foi utilizado um equipamento de medidas elétricas em altas temperaturas, onde foi possível manter uma atmosfera inerte de argônio e aquecer o dispositivo até  $T=500$  K.

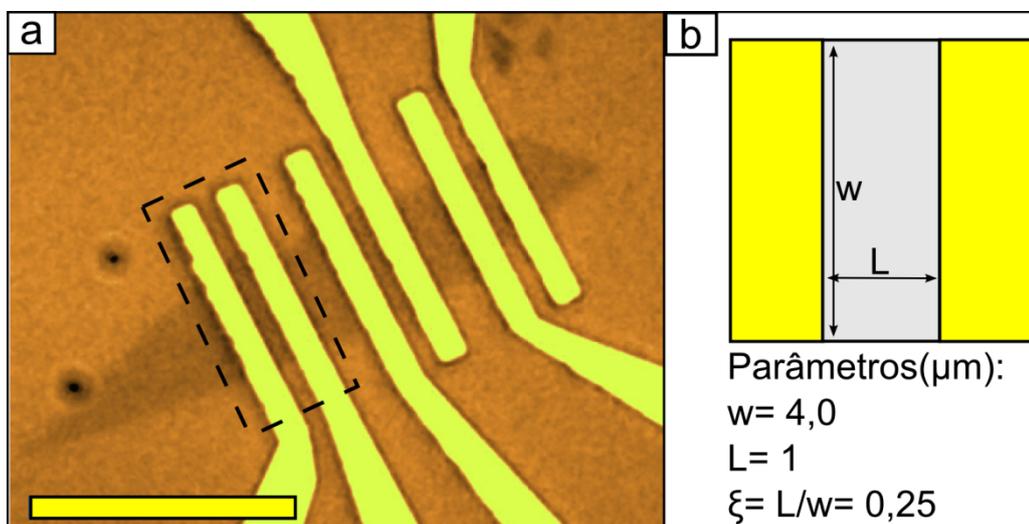
São apresentados também dois métodos de limpeza da superfície dos dispositivos, que são utilizados nos casos em que os processos padrões (reagentes químicos e tratamento térmico com Ar/H<sub>2</sub>) são ineficientes. Um desses procedimentos é a limpeza da superfície utilizando o modo de operação contato do AFM[1, 2] (Apêndice B). O outro procedimento é o *annealing* por corrente elétrica, onde uma alta densidade de corrente atravessa o dispositivo [3, 4, 5] (Apêndice B). As duas técnicas são utilizadas apenas como último recurso, pois há risco de danificar os dispositivos. Na limpeza com AFM a força aplicada pela sonda pode criar rasgos e rugas na

superfície do grafeno e a limpeza com *annealing* de corrente pode danificar os contatos elétricos e aumentar a resistência de contato.

## 4.2 Medidas elétricas de dispositivos de grafeno depositado sobre SiO<sub>2</sub>

Medidas elétricas em dispositivos de grafeno sobre SiO<sub>2</sub> são realizadas desde o isolamento experimental do grafeno em 2004 [6, 7]. É conhecido que sobre o SiO<sub>2</sub> as propriedades de transporte eletrônico e de magneto transporte do grafeno são limitadas, devido à imperfeições ou cargas acumuladas no substrato [8, 9, 10, 11, 12]. Mesmo assim dispositivos de grafeno sobre o SiO<sub>2</sub> são os mais simples de construir e, por isso, são bons dispositivos para calibração, para configuração dos equipamentos e para testar as configurações das medidas elétricas e de magneto transporte.

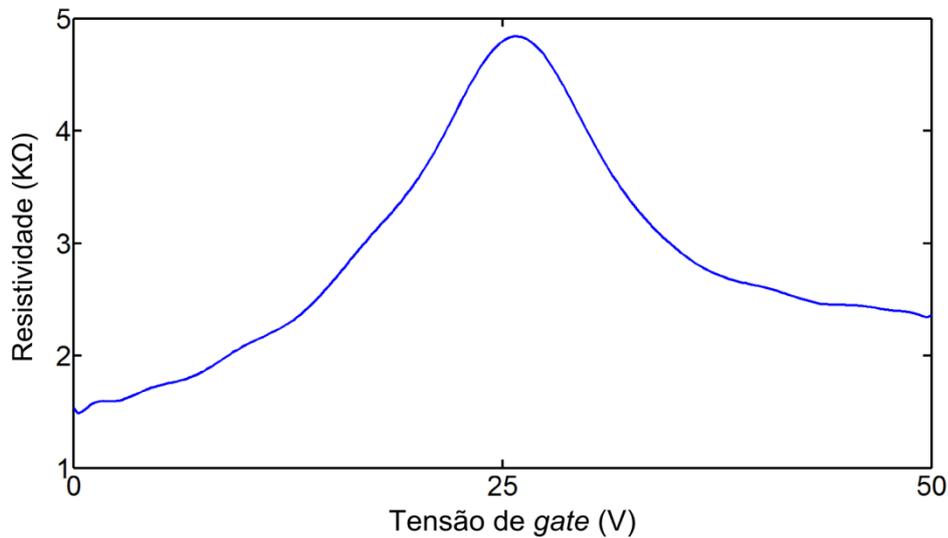
O dispositivo de grafeno sobre SiO<sub>2</sub> foi medido em geometria de 2 contatos (Figura 4.1a). Os parâmetros geométricos do dispositivo na configuração de 2 contatos são importantes na interpretação dos resultados e estão ilustrados na Figura 4.1b.



**Figura 4.1:** a, imagem de microscopia óptica do dispositivo de grafeno depositado sobre o SiO<sub>2</sub>. A linha tracejada corresponde ao dispositivo medido eletricamente. O contraste óptico foi configurado de modo que melhorasse a visualização do grafeno, desse modo as cores apresentadas não são reais. Escala: 10 μm e par de pontos pretos são manchas da lente do microscópio. b, ilustração e parâmetros geométricos do dispositivo caracterizado eletricamente.

Realizaram-se medidas elétricas de resistência(R) em função da tensão de *gate*(V) para temperaturas(T) entre  $T=300$  K e  $T=1,2$  K e na configuração de medidas em que a corrente era mantida constante ( $i=1$  μA). Em tais medidas o máximo de resistência (ponto de Dirac) estava próximo de 25 V, o que indicava um dopagem tipo-p moderada (devido principalmente

à defeitos no SiO<sub>2</sub>). Com os parâmetros geométricos foi calculada a resistividade ( $\rho$ ) e se construiu um gráfico da resistividade em função da tensão de *gate* em  $T=1,2$  K (Figura 4.2).



**Figura 4.2:** Gráfico da resistividade em função da tensão de *gate* em temperatura de 1,2K e sem aplicação de campo magnético.

Com os resultados do gráfico da Figura 4.2 estimou-se a mobilidade eletrônica em  $\mu \sim 2000$   $cm^2V^{-1}s^{-1}$ . Isso indica uma mobilidade eletrônica alta, se comparada com muitos dispositivos semicondutores, contudo muito menor do que em dispositivos de grafeno suspenso [13] ou sobre substratos de hBN [14].

Após as primeiras caracterizações elétricas foram realizadas medidas de magneto transporte em que o campo magnético ( $B$ ) foi variado entre  $B=0$  T e  $B=7$  T. Novamente utilizou-se corrente constante ao longo do dispositivo e à medida que o campo magnético era variado, em passos de  $\Delta B=0,1$  T, foram realizadas medidas de resistência em função da tensão de *gate*. A resistência medida foi convertida em condutância e o resultado das medidas foi colocado em um mapa de condutância, tensão de *gate* e campo magnético apresentado na Figura 4.3a (esse tipo de mapa é conhecido na literatura como *Landau Fan*- Leque de Landau).

Em dispositivos em configuração de 2 contatos não é possível medir separadamente a condutância longitudinal ( $G_{xx}$ ) e a condutância transversal ( $G_{xy}$ ). Desse modo, a medida é chamada simplesmente de condutância ( $G$ ), mesmo quando se medem oscilações de Shubnikov-de Haas ou o Efeito Hall Quântico. Analisando o mapa da Figura 4.3a é possível visualizar dois platôs de condutância (regiões largas em azul, ao redor do centro do mapa), em que um platô localiza-se no lado do transporte de buracos (lado esquerdo) e um do lado do transporte dominado por elétrons (lado direito). No lado do transporte de elétrons é possível visualizar um segundo platô para campos magnéticos altos ( $B > 6$  T) e no lado dos buracos é possível ver um segundo platô

se formando, mas quase unido ao primeiro platô. Além disso, um terceiro platô no lado dos elétrons começa a se formar em  $B \sim 7$  T. A formação desses platôs é a confirmação de que o fenômeno observado é o Efeito Hall Quântico.

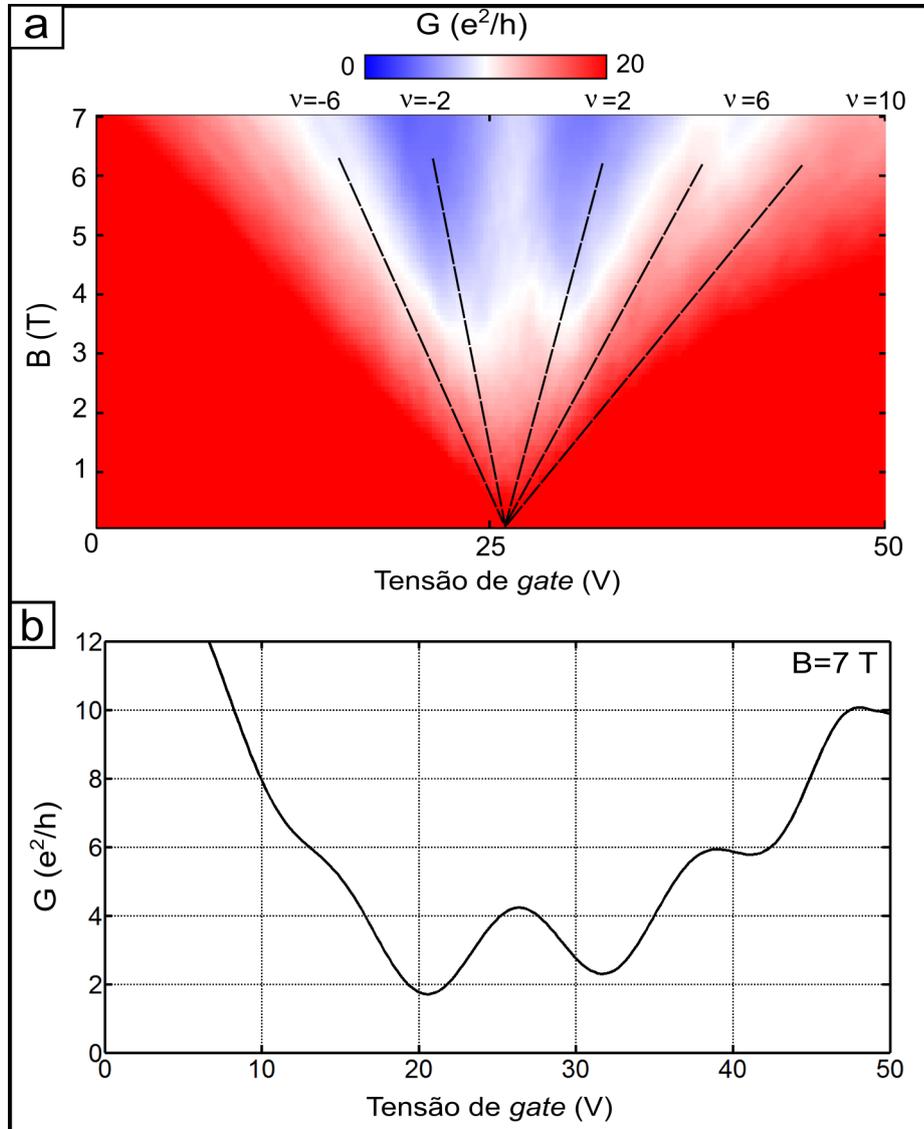


Figura 4.3: a, mapa da condutância, tensão de *gate* e campo magnético do grafeno sobre Si/SiO<sub>2</sub> em temperatura de 1,2 K. b, Condutância em função da tensão de *gate* para  $B=7$  T.

O gráfico na Figura 4.3b (condutância em função da tensão de *gate*) é obtido extraindo-se uma linha do mapa de condutância da Figura 4.3a em  $B=7$  T. Desse gráfico é possível visualizar com mais detalhes os três platôs do lado dos elétrons e dois platôs do lado dos buracos. Os platôs surgem em múltiplos de  $\frac{e^2}{h}$  (2, 6 e 10 para elétrons e 2 e 6 para buracos). Esse resultado é a confirmação de que o material trabalhado é uma monocamada de grafeno e os valores dos platôs são compatíveis com o resultado teórico do Efeito Hall Quântico Anômalo (desenvolvido no capítulo 1). Além disso, o aparecimento dos platôs surge próximo a  $B=4$  T, que indica uma mobilidade eletrônica alta se comparado a muitos dispositivos semicondutores, porém muito

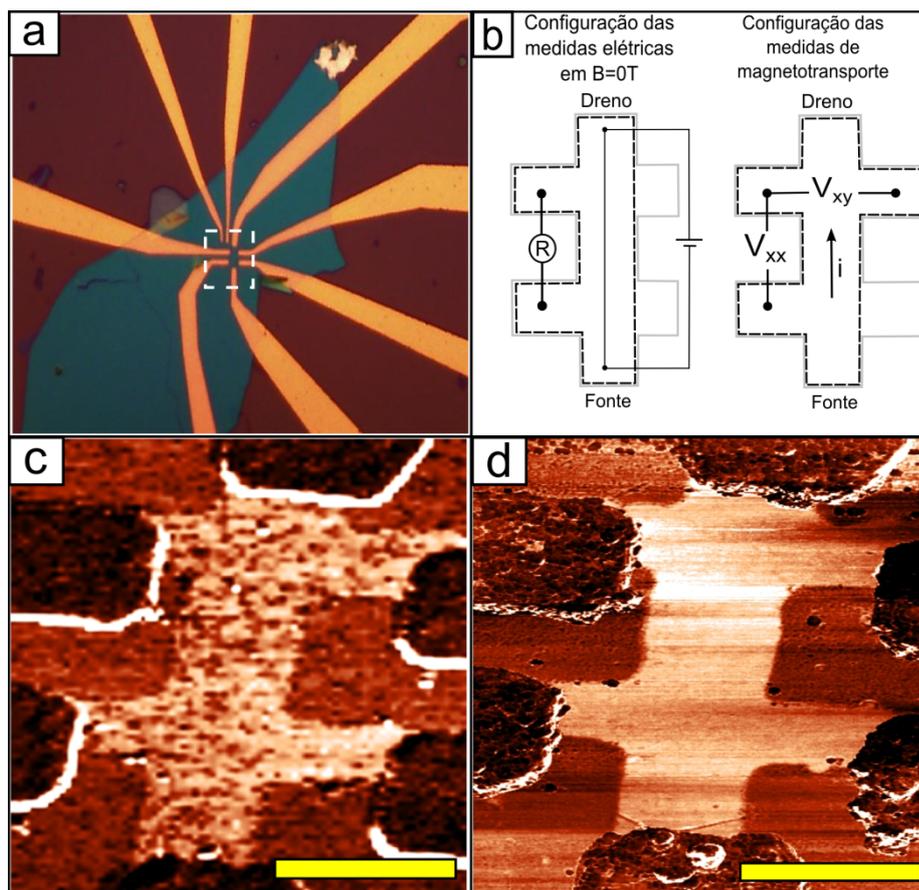
inferior a dispositivos com alta mobilidade eletrônica, em que os platôs surgem para campos da ordem de  $B \sim \text{mT}$ . Comparando os platôs que surgem para buracos e para elétrons é possível concluir também que o transporte eletrônico é favorecido para elétrons, uma vez que os platôs são mais “nítidos” no lado dos elétrons. Como a superfície do dispositivo esta limpa e as medidas são realizadas em atmosfera inerte, conclui-se que a limitação da mobilidade eletrônica no grafeno é influenciada pelo substrato ( $\text{SiO}_2$ ). Essa conclusão é apoiada por diversos resultados na literatura, que indicam que a grande desordem eletrônica observadas no grafeno são induzidos principalmente por centros de espalhamentos no  $\text{SiO}_2$  [8, 10, 11, 12, 15].

Outro resultado observado foi existência de platôs em formato de picos e vales, ao invés de platôs planos. Além disso, no ponto de neutralidade de cargas mediu-se um pico de condutância com aproximadamente  $2\frac{e^2}{h}$  de altura. Esses resultados podem ser comparados com estudos teóricos e experimentais em dispositivos de grafeno mono e bicamada em diversas geometrias retangulares [16, 17]. Nessa amostra, o aspecto geométrico era  $\xi=0,25$  e os picos (ou mínimos) em cada nível de Landau se encontram em  $2\frac{e^2}{h}$ ,  $6\frac{e^2}{h}$  e  $10\frac{e^2}{h}$ . Isso confirma a observação de Efeito Hall Quântico Anômalo, típico de amostras de grafeno com uma única camada. A presença do pico no ponto de neutralidade de cargas esta associado aspecto geométrico ser menor que 1 [1, 2].

### 4.3 Medidas elétricas e de AFM em grafeno depositado sobre hBN

As medidas sobre  $\text{SiO}_2$  mostraram a influência dos defeitos do substrato nas propriedades de transporte eletrônico e de magneto transporte no grafeno. Para estudar algumas dessas propriedades com mais precisão, isto é, eliminando a influência dos defeitos, construiu-se um dispositivo em formato de barra Hall de grafeno depositado sobre o hBN (Figura 4.4a). As configurações de medidas elétricas e de magneto transporte estão ilustradas na Figura 4.4b, sendo que é possível realizar medidas de 4 contatos ou 5 contatos, sem influência nas propriedades do transporte eletrônico do grafeno (apêndices E e F).

Durante a produção do dispositivo constatou-se, com imagens de AFM, uma grande quantidade de resíduos na superfície do dispositivo (Figura 4.4c), que poderiam atrapalhar as medidas elétricas. Tentativas de limpeza com reagentes químicos e tratamento térmico não foram suficientes para remover tais resíduos, e assim se utilizou a técnica de limpeza no modo contato do AFM (Apêndice B). O resultado da limpeza usando essa técnica é ilustrado na Figura 4.4d.

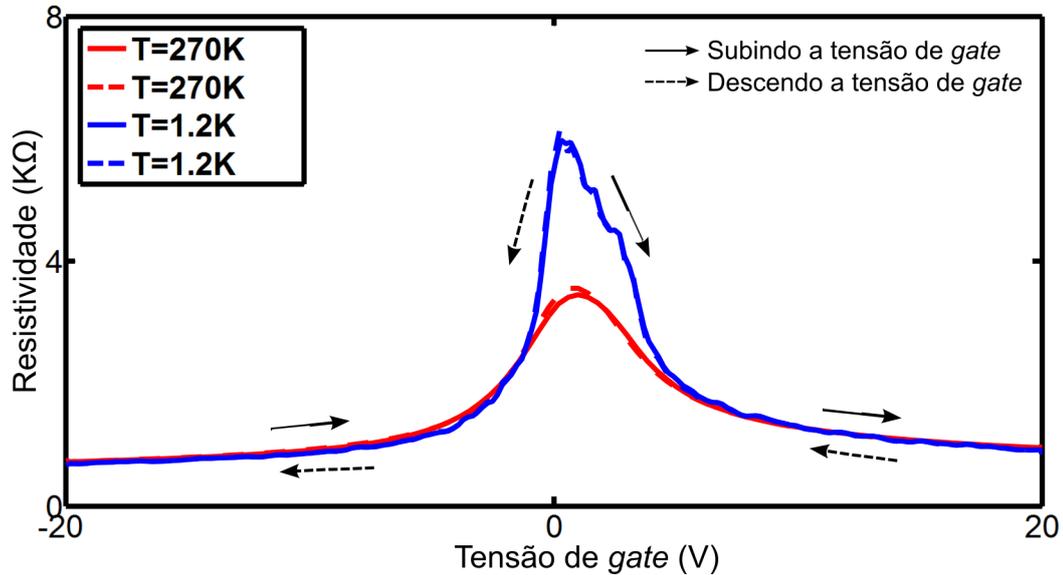


**Figura 4.4:** a, imagem de microscopia óptica do dispositivo de grafeno sobre hBN. O dispositivo é destacado na região tracejada em branco. b, ilustração das configurações de medidas elétricas e de magneto transporte realizadas nesse dispositivo. c, imagem de fase do AFM antes da limpeza no modo contato. d, imagem de fase do AFM depois da limpeza no modo contato. Escalas:  $2 \mu\text{m}$ .

Depois do procedimento de limpeza o dispositivo foi inserido no criostato e antes do resfriamento realizou-se um alto vácuo ( $P \sim 1 \times 10^{-5}$  mbar). O objetivo da realização de vácuo foi a remoção de gases, como vapor de água, do interior do criostato, que poderiam congelar sobre o dispositivo e prejudicar as medidas elétricas. Após algumas horas de vácuo foi inserido o gás hélio no sistema e foram realizadas medidas de resistência ( $R$ ) em função da tensão de *gate* ( $V_g$ ) para temperaturas entre  $T=300$  K e  $T=1,2$  K. Também foram realizadas medidas com a tensão de *gate* subindo (aplicada do menor para o maior valor) e com tensão de *gate* descendo (aplicada do maior para o menor valor). Os resultados dessas medidas estão indicados no gráfico da Figura 4.5, em que a resistência medida foi convertida em resistividade com o uso dos parâmetros geométricos do dispositivo.

Os resultados indicaram uma baixa dopagem, com o ponto de Dirac próximo a 0 e com os parâmetros geométricos e os resultados dos gráficos da Figura 4.5 foram calculadas as mobilidades eletrônicas. Entre  $T=270$  K até  $T=100$  K mediu-se que a mobilidade eletrônica era de  $\mu \sim 6000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  e praticamente não houve alteração desse valor. Para temperaturas

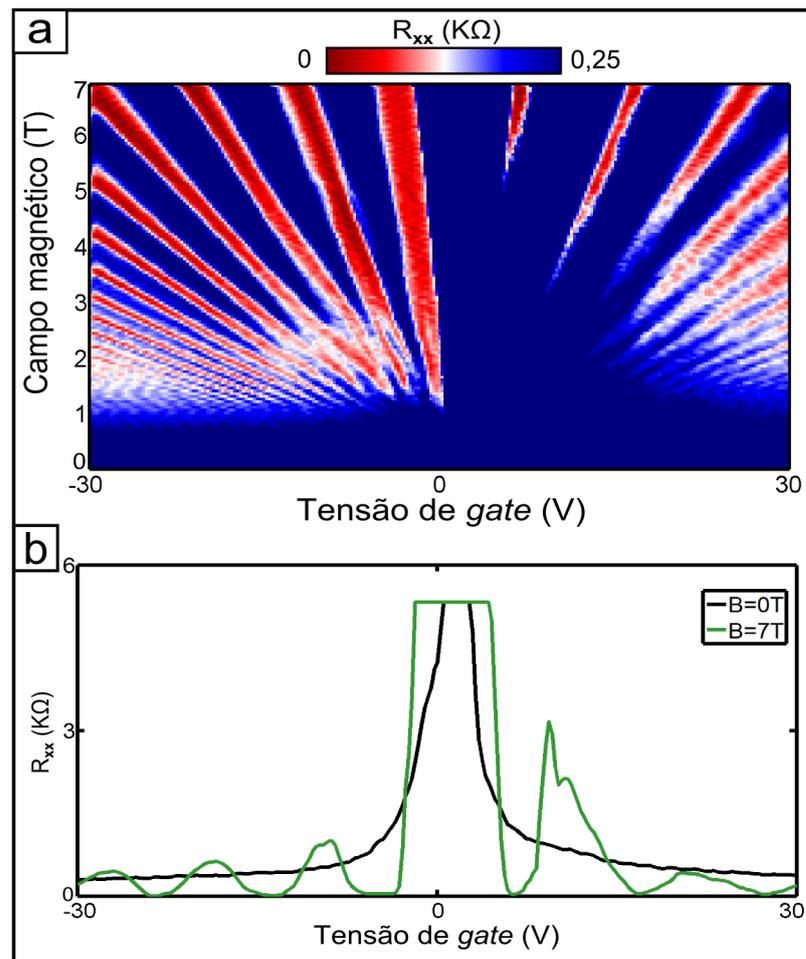
abaixo de  $T=100$  K houve um grande aumento da mobilidade eletrônica, que atingiu  $\mu \sim 40000$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  na temperatura  $T=1,2$  K. Também se observou uma baixa assimetria na posição do ponto de Dirac em medidas com a tensão de *gate* subindo ( $-20$  V a  $+20$  V) e com a tensão de *gate* descendo ( $+20$  V a  $-20$  V).



**Figura 4.5:** Resistividade em função da tensão de *gate* em  $T=270$  K e em  $T=1,2$  K. Os gráficos são para a tensão de *gate* subindo (gráficos de linha sólida) e para a tensão de *gate* descendo (gráficos de linha tracejada).

As medidas de magneto transporte foram realizadas com o campo magnético sendo variado de  $B=0$  T a  $B=7$  T e em temperatura  $T=1,2$  K. Com a geometria de barra Hall foram medidas as tensões longitudinais ( $V_{xx}$ ) e as tensões transversais (tensões Hall  $V_{xy}$ ) independentemente, enquanto era aplicada uma corrente constante ( $i=1\mu\text{A}$ ) entre a fonte e o dreno. A cada passo de variação do campo magnético ( $\Delta B=0,2$  T), foram realizadas medidas de tensão (longitudinal e tensão Hall) em função da tensão de *gate*. Com o valor da corrente fixo foi possível converter as tensões longitudinal e Hall em condutâncias  $G_{xx}$  (ou resistência  $R_{xx}$ ) e  $G_{xy}$  (ou resistência  $R_{xy}$ ) respectivamente. Com esses resultados foi construído um mapa (Figura 4.6a) da resistência longitudinal, da tensão de *gate*, e do campo magnético.

No mapa da Figura 4.6a são observadas as oscilações de Shubnikov-de Haas (SdH) no transporte por buracos e por elétrons. Nota-se que essas oscilações iniciam-se para campos magnéticos próximos a  $B=1$  T, onde ainda estão fracas e quase imperceptíveis. A estimativa da mobilidade quântica (Capítulo 1, seção 2.2.4) usando  $B=1$  T, indica que  $\mu_{quântica} \sim 10000$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Esse valor da mobilidade quântica indica uma baixa desordem eletrônica do grafeno sobre o hBN.



**Figura 4.6:** a, mapa da resistência longitudinal em função do campo magnético e da tensão de *gate*. b, gráficos da resistência longitudinal em função da tensão de *gate* em para o campo magnético mínimo ( $B=0$  T) e campo magnético máximo ( $B=7$  T).

Na Figura 4.6b são ilustrados os gráficos de  $R_{xx}$  vs  $V_g$  para dois campos magnéticos ( $B=0$  T e  $B=7$  T), que correspondem a linhas horizontais extraídas do mapa da Figura 4.6a. Comparando esses gráfico é possível observar uma assimetria na formação dos picos de  $R_{xx}$  no lado dos elétrons e no lado dos buracos. Outro resultado interessante é a simetria no formato do gráfico em  $B=0$  T do transporte eletrônico para buracos e elétrons, que é relacionado com o formato de barra Hall do dispositivo. Nessa geometria os contatos não passam sobre o canal de condução, então a dopagem do grafeno (devido aos contatos) é nula e não há a formação de barreiras de potencial que influenciem o movimento eletrônico e gera a assimetria observada em dispositivos de 2 e 4 contatos (uma discussão mais detalhada se encontra no Apêndice D).

Na Figura 4.7a se apresenta o gráfico da condutância  $G_{xy}$  em função da densidade de portadores de carga para  $B=7$  T. A primeira observação é a existência simétrica de três platôs, tanto no transporte para buracos quanto para elétrons. Além disso, a existência dos platôs ocorrem a cada  $n \sim 0,5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ , cuja observação direta é dificultada pelo leve deslocamento do ponto

de neutralidade para a direita. A constatação de que essa é uma monocamada de grafeno e que o efeito Hall Quântico é de um material com comportamento relativístico é a existência dos platôs em  $2 \frac{e^2}{h}$ ,  $6 \frac{e^2}{h}$  e  $10 \frac{e^2}{h}$ .

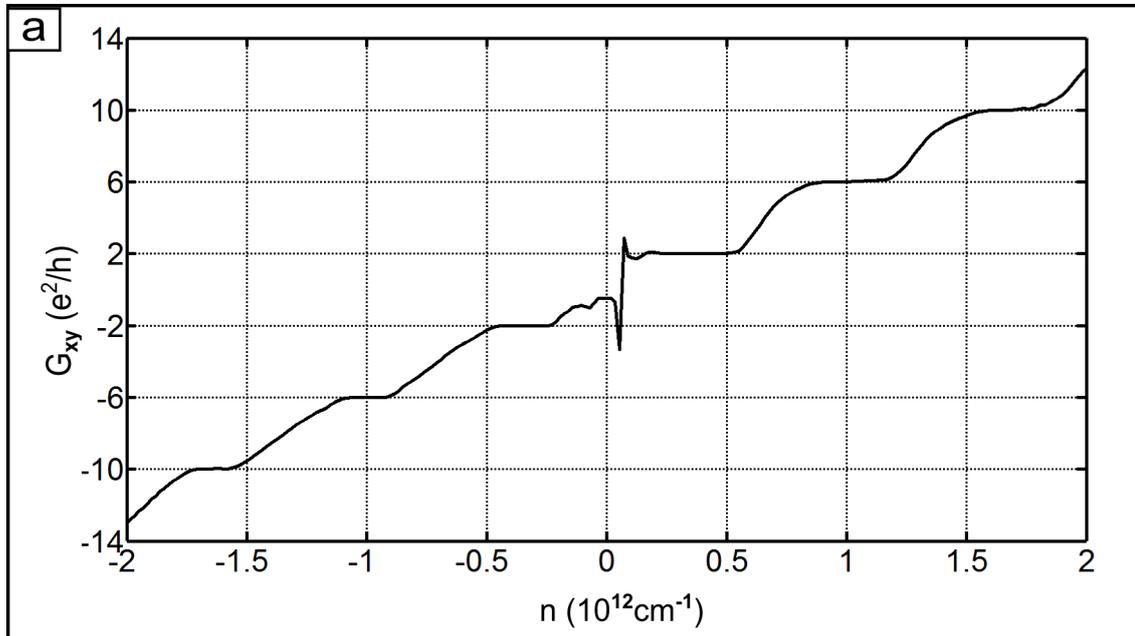
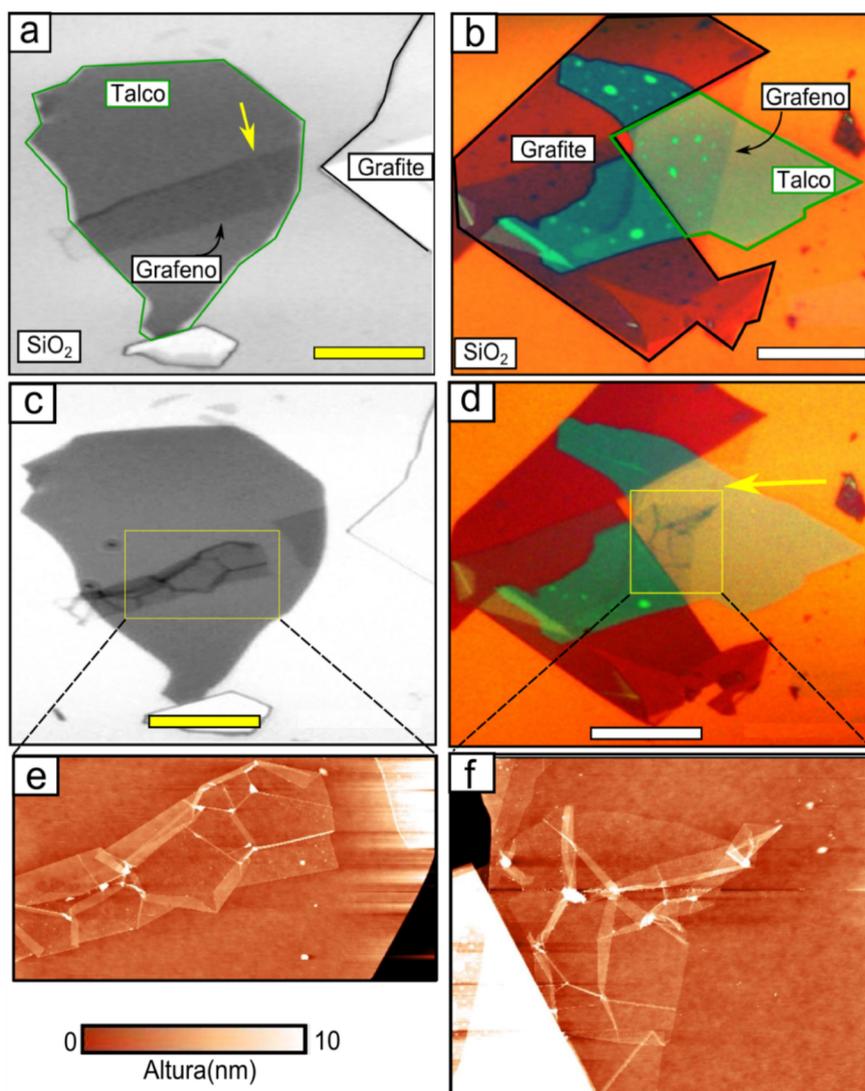


Figura 4.7: gráfico da condutância  $G_{xy}$  em função da densidade de portadores de carga para  $B=7$  T.

## 4.4 Medidas elétricas e de AFM em grafeno depositado sobre talco

O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar e investigar o transporte eletrônico de amostras de grafeno depositado sobre superfícies atômica e planas de talco. Os primeiros resultados mostram a formação de dobras e rompimentos do grafeno, induzidos por variações de temperaturas. Observações baseadas em imagens de microscopia óptica e de AFM também indicaram regiões atômica e planas entre as dobras. Contudo, essas regiões permitiram apenas a construção de dispositivos na geometria de 2 contatos elétricos.

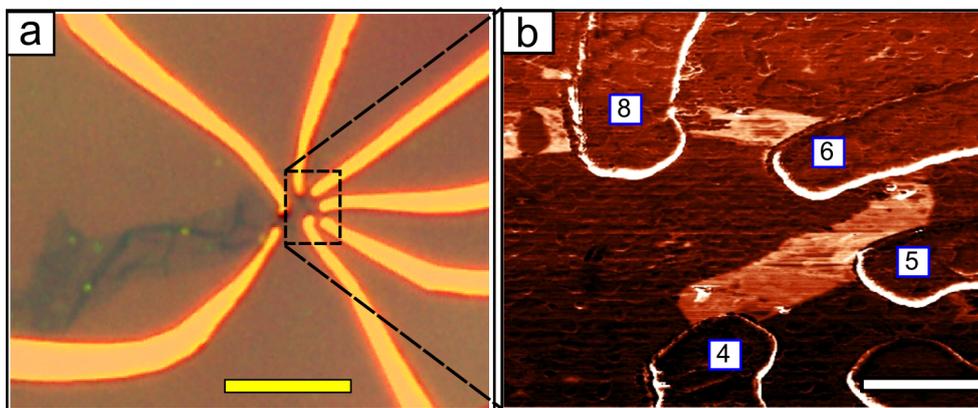
As amostras das Figura 4.8a e Figura 4.8b são alguns exemplos, em que é possível ver um rasgo em uma amostra e bolhas em outra amostra (pontos verdes na Figura 4.8b). Como há muitos resíduos do de MMA, não é comum realizar medidas de AFM antes do procedimento de limpeza com tratamento térmico. Após esse processo de limpeza, as medidas ópticas e de AFM revelaram o surgimento de dobras, rasgos e rugas em diversas amostras de grafeno sobre talco. Alguns exemplos estão ilustrados nas Figura 4.8c a Figura 4.8f.



**Figura 4.8:** a, e b, imagens de microscopia óptica de grafeno sobre talco antes do tratamento térmico de limpeza. A seta amarela (figura a) indica a existência de um rasgo no grafeno antes do tratamento térmico. c, e d, imagens de microscopia óptica após o tratamento térmico, indicando a presença de dobras e aumento do rasgo. A seta amarela indica o surgimento de um rasgo no grafeno após o tratamento térmico. e, e f, imagens de topografia do AFM, revelando mais detalhes das dobras e rasgos. Escalas das imagens ópticas: 20  $\mu\text{m}$ .

Os mecanismos envolvidos no processo de formação das dobras não são compreendidos ainda. Além disso, como não é um processo padrão realizar medidas de AFM nas amostras antes do tratamento térmico, impossibilitando a comparação mais precisa do formato das folhas de grafeno antes e depois do tratamento térmico. A causa mais provável formação das grandes dobras é a saída de gases encapsulados entre o grafeno e o talco durante o processo de transferência. Essa hipótese é fortalecida com o fato do talco ser um material hidrofóbico, o que favorece a expulsão de gases da interface grafeno/talco durante o tratamento térmico. Outra hipótese seria o esticamento do grafeno, que estaria associado a um forte acoplamento grafeno/substrato. Algumas discussões dessa hipótese são apresentadas no capítulo 5.

As imagens de topografia no modo semi contato do AFM revelaram que o grafeno é atômica-mente plano em regiões entre as dobras. Contudo, as dobras apresentaram uma dificuldade extra na construção de dispositivos, principalmente devido à dificuldade de alinhamento dos contatos sobre o dispositivo. Em muitos casos, as tentativas de construção de geometrias complexas, como barra Hall, falharam, pois alguns contatos ficavam de lados opostos das dobras. Um exemplo dessa dificuldade é ilustrado na Figura 4.9a, onde nota-se a presença de uma linha escura entre dois contatos. Essa linha é uma dobra do grafeno, que poderia atrapalhar medidas em barra Hall. Por isso, optou-se na etapa de plasma em definir geometrias de dois contatos, que permitiriam a construção de dispositivos que não passassem por dobras e rasgos. Além disso, esse tipo de geometria era as mais simples de construir e permitiram medidas preliminares do transporte eletrônico do grafeno sobre o talco.

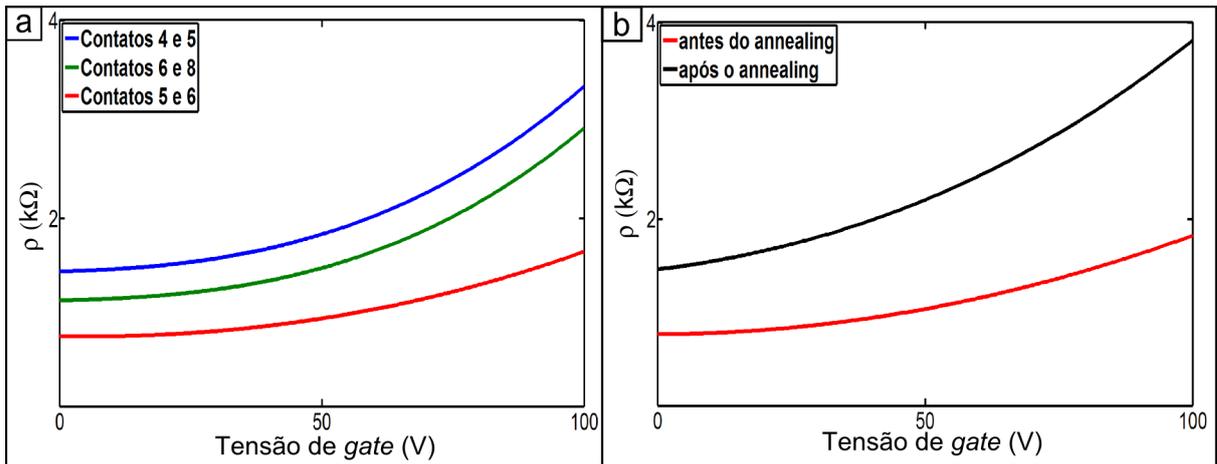


**Figura 4.9:** a, imagem de microscopia óptica de um dispositivo antes da etapa de plasma. b, imagem de fase do AFM do dispositivo após a etapa de plasma. No contato 5 é possível ver uma faixa clara atravessando o grafeno, que é uma dobra. Escala amarela:  $20\mu\text{m}$ . Escala branca:  $1\mu\text{m}$ .

Após a etapa de plasma caracterizou-se o dispositivo com AFM, como ilustrado na Figura 4.9b. As imagens de AFM também revelaram que os primeiros dispositivos possuíam acúmulos de resíduos. Os processos de limpeza usando reagentes químicos e com tratamento térmico não foram suficientes para remover os resíduos da superfície das amostras. Durante a produção dos primeiros dispositivos a técnica de limpeza com o modo contato ainda não era utilizada. A única técnica conhecida que poderia limpar a superfície dos dispositivos era a técnica de *annealing* de corrente (ver Apêndice B). Por isso, mesmo com muitos resíduos, que poderiam reduzir a mobilidade eletrônica no grafeno, os dispositivos foram inseridos no criostato, onde se realizaram as primeiras medidas elétricas. Alguns dispositivos apresentavam regiões limpas, mas com dobras entre os contatos, enquanto outros continham grande quantidade de resíduos. Porém, em todos dispositivos desta etapa, se observou forte dopagem tipo-p no grafeno. Além disso, não foi observado o ponto de neutralidade de cargas em nenhum dos dispositivos.

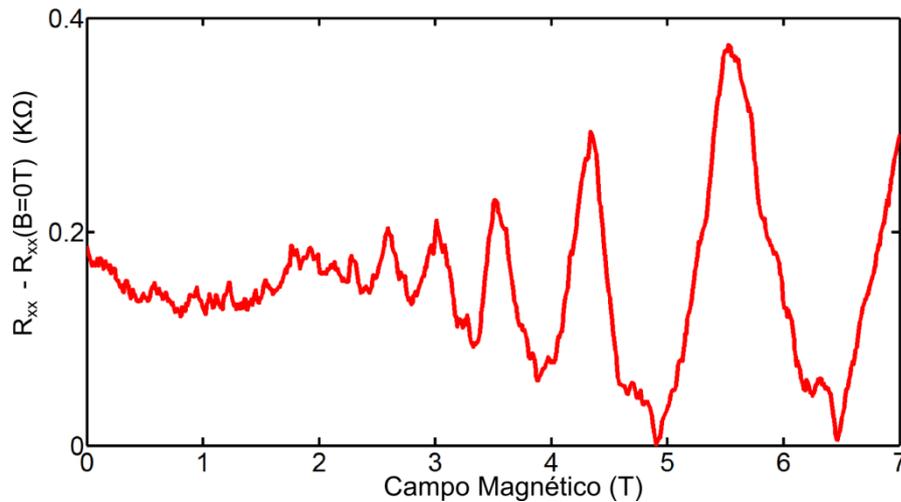
Os resultados a seguir se referem aos dispositivos ilustrados na Figura 4.10a, onde cada

dispositivo é uma região do grafeno entre os contatos elétricos. As medidas de resistividade ( $\rho$ ) em função da tensão de *gate* ( $V_g$ ), em temperaturas entre  $T=300$  K até  $T=1,2$  K e em atmosfera inerte de He, indicaram que o grafeno estava fortemente dopado tipo-p. Em nenhum dos dispositivos mediu-se a resistência máxima (Ponto de Dirac) para tensões de *gate* de até 100 V, que era o limite do teste de fuga.



**Figura 4.10:** a, gráficos da resistividade em função da tensão de *gate* para diversos dispositivos na temperatura  $T=1,2$  K. Os gráficos indicam uma forte dopagem tipo-p nesses dispositivos de grafeno sobre talco. b, gráficos da resistividade em função da tensão de *gate* antes e depois de algumas tentativas de limpeza usando a técnica de *annealing* de corrente, entre os contatos 5 e 6.

Como as amostras continham resíduos antes de serem inseridas no criostato, essa poderia ser a causa da dopagem. Para diminuir a quantidade de resíduos realizaram-se tentativas de limpeza com *annealing* de corrente. Após o *annealing* mediu-se novamente a resistividade em função da tensão de *gate* em  $T=1,2$  K, mas novamente observou-se uma forte dopagem tipo-p no grafeno (Figura 4.10b). Mesmo com a forte dopagem tipo-p e sem a localização precisa do ponto de Dirac foram realizadas medidas de magneto transporte. Como a geometria dos dispositivos era de dois contatos, mediu-se a resistência (magnetorresistência) em função do campo magnético, que variou entre  $B=0$  T e  $B=7$  T. Na maioria dos dispositivos não foram observadas oscilações de Shubnikov-de Haas (SdH) e platôs do Efeito Hall Quântico, que são um indicativo de uma baixa mobilidade eletrônica. Contudo, em um dos dispositivos surgiram oscilações de SdH, que estão ilustradas na Figura 4.11.



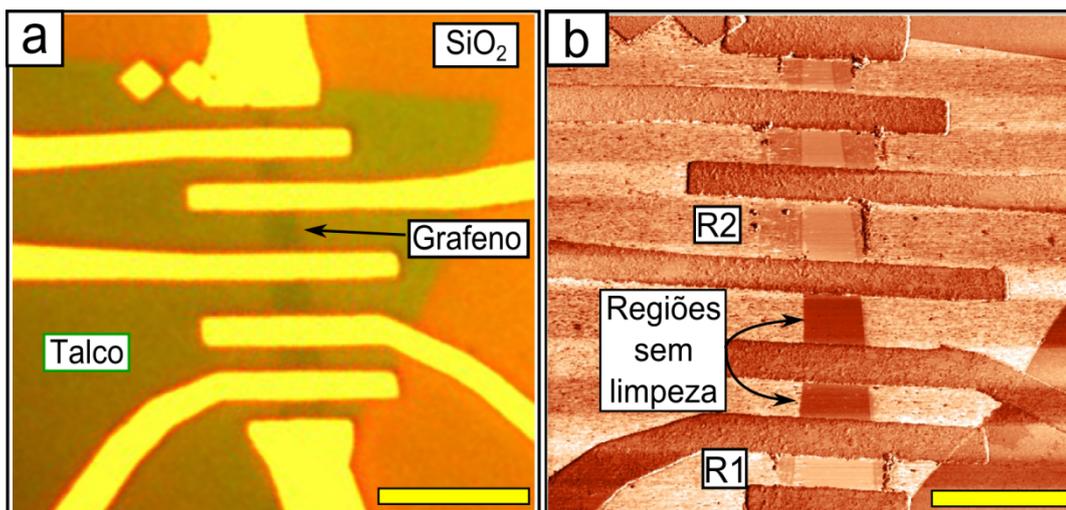
**Figura 4.11:** oscilações de Shubnikov-de Haas, medidas em um dispositivo de grafeno sobre talco, para tensão de *gate* fixa em  $V_g=0$  V. A resistência foi normalizada em relação à resistência em  $B=0$  T, que foi a menor resistência medida.

Analisando os picos de resistência estimou-se a mobilidade quântica, onde os primeiros picos das oscilações de SdH surgem em aproximadamente  $B=2,5$  T. Usando a equação da mobilidade quântica e o campo  $B=2,5$  T estimou-se que a mobilidade quântica era  $\mu_{quantica} \sim 4000$   $cm^2V^{-1}s^{-1}$ . Esse valor se compara à mobilidade quântica do grafeno sobre  $SiO_2$ , porém é bem inferior à mobilidade medida no grafeno sobre hBN. Contudo, após uma nova tentativa de *annealing* para reduzir a dopagem, os dispositivos pararam de medir eletricamente. Deste modo não foi possível obter novos resultados de oscilações de SdH em regiões mais próximas ao ponto de neutralidade de carga.

Os resíduos observados sobre a superfície do grafeno em diversos dispositivos e a ineficiência para remoção delas com os métodos químicos e com tratamento térmico, motivaram a aplicação de um novo método de limpeza, que utiliza o modo de operação contato do AFM. Alguns artigos na literatura indicam que limpezas de dispositivos com esse método contribuem para melhorar a mobilidade eletrônica em dispositivos baseados em grafeno (ver apêndice 2). De fato, o uso desta técnica permitiu limpar a superfície de alguns dispositivos e melhorar a qualidade das medidas de transporte eletrônico.

A segunda fase das medidas elétricas de grafeno sobre talco foi caracterizada pela otimização do processo de produção de dispositivos e pelo desenvolvimento do processo de limpeza com AFM no modo contato. Antes de serem inseridos no criostato, os dispositivos desta etapa continham poucos resíduos sobre a superfície do grafeno. Contudo as medidas mostraram que ainda era induzida uma forte dopagem tipo-p no grafeno e novamente não se mediu o ponto de neutralidade de cargas. Após as medidas as amostras foram caracterizadas com as técnicas de AFM. Constatou-se por imagens de fase e de topografia do modo semi contato que alguns

dispositivos continham grandes quantidades de sujeira na superfície. Como exemplo, é ilustrada na Figura 4.12a uma das amostras que continha sujeiras. As medidas elétricas iniciais nos dispositivos desta amostra revelaram forte dopagem tipo-p, com resultados semelhantes àqueles obtidos em dispositivos da primeira etapa de medidas elétricas. Para limpar a superfície dos dispositivos dessa amostra utilizou-se o método de limpeza com o modo contato do AFM, descrito em detalhes no Apêndice B.

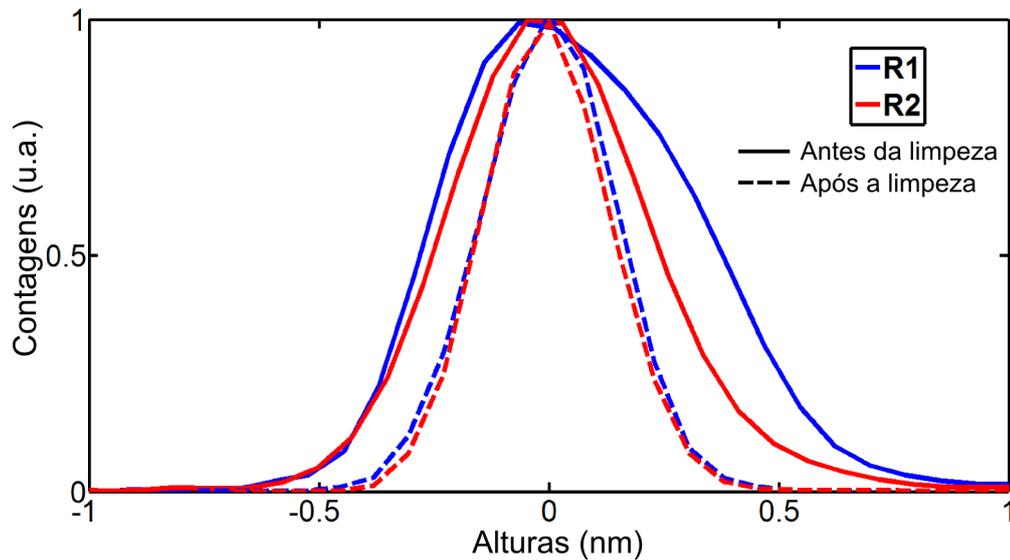


**Figura 4.12:** a, imagem de microscopia óptica de uma das amostras de grafeno sobre talco da segunda etapa de medidas. Escala:  $7 \mu\text{m}$ . b, imagem de fase da medida de AFM depois da limpeza dos dispositivos usando o modo contato do AFM. Escala  $4 \mu\text{m}$ .

A imagem de fase do AFM revelou que havia uma diferença de fase (que pode ser observada pela diferença de cor) entre as superfícies do grafeno limpas e não limpas com o modo contato do AFM (Figura 4.12b). A diferença de fase indica que a sonda do AFM interagiu de maneiras diferentes sobre a superfície do grafeno limpa e sobre a superfície que não foi limpa, o que indica a presença de resíduos sobre a superfície do grafeno. Esse resultado também indicou que as superfícies do grafeno estavam cobertas com um filme de resíduos ao invés de distribuição pontual de resíduos.

O histograma de alturas (Figura 4.13), referentes às regiões R1 e R2 apontadas na Figura 4.12b, ilustra comparativamente a superfície da amostra limpa e suja. O histograma revelou que houve mudança nas superfícies do grafeno antes e depois da limpeza com o modo contato, evidenciado pela diminuição da largura das curvas no histograma. Isso indica que o modo contato do AFM removeu os resíduos da superfície do grafeno e a superfície do grafeno ficou atômica e plana novamente. Depois da limpeza a amostra foi novamente inserida no criostato e realizaram-se medidas de transporte eletrônico. Essas novas medidas indicaram que houve uma significativa redução da dopagem tipo-p do grafeno, sendo possível localizar o ponto de neutralidade de cargas próximo a  $40 \text{ V}$  (Figura 4.14). Contudo mesmo em  $T=1,2 \text{ K}$  a desordem

eletrônica era grande, com uma vez que se estimou uma mobilidade eletrônica para elétrons e buracos inferior a  $\mu \sim 1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .



**Figura 4.13:** histograma de alturas, em duas regiões da amostra, antes e depois da limpeza usando a limpeza com o modo contato do AFM.

Para melhorar a mobilidade eletrônica realizou-se o procedimento de *annealing* de corrente em temperatura  $T=1,2 \text{ K}$ . Após sucessivos tratamentos a mobilidade eletrônica aumentou, chegando a  $\mu \sim 3000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Porém, observou-se também que o processo de *annealing* de corrente induziu uma dopagem tipo-p no grafeno, conforme ilustrado na Figura 4.14. Uma possível causa da baixa mobilidade e da forte dopagem tipo-p do grafeno seria a presença de gelo de água na superfície do grafeno ou na interface grafeno/talco. Essa hipótese apoia-se no fato de que não foi feito um processo de alto vácuo no interior do criostato antes de esfriar a amostra até  $T=1,2 \text{ K}$ . Por isso, seria possível um acúmulo de gelo sobre as amostras durante o resfriamento.

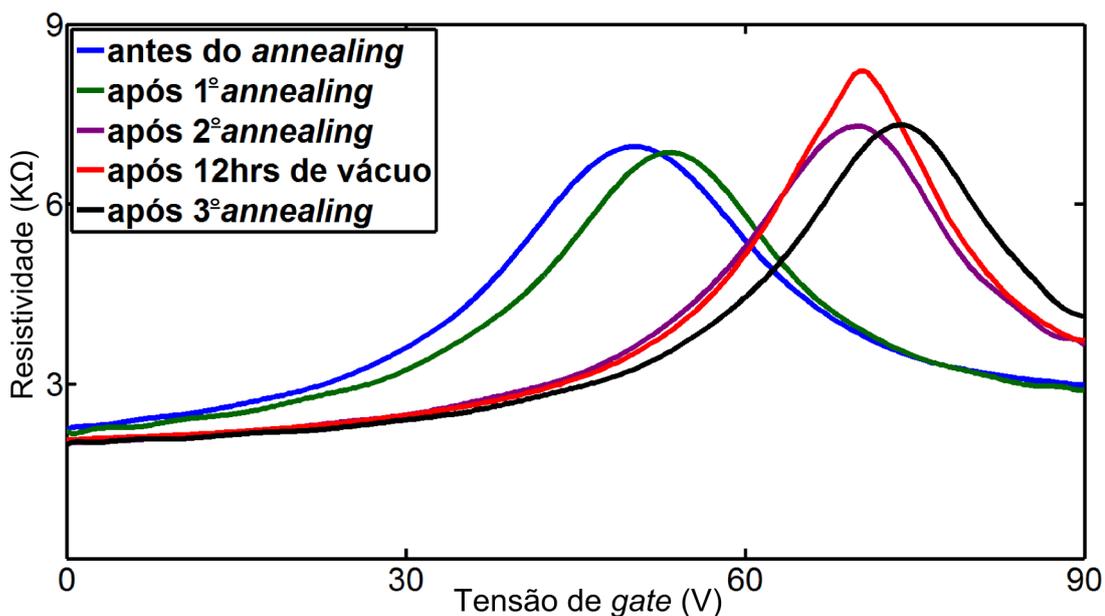


Figura 4.14: gráficos da resistividade em função da tensão de *gate* após limpeza do dispositivo com o modo contato do AFM e após as tentativas de *annealing* para melhorar a mobilidade eletrônica.

Para eliminar a possibilidade de interação entre a água e o grafeno o dispositivo foi retirado do criostato e inserido no sistema de medidas elétricas em altas temperaturas. Esse equipamento foi adaptado para realizar medidas elétricas e ao mesmo tempo mantêm em seu interior uma atmosfera inerte de argônio e controla-se a temperatura até a  $T \sim 500$  K. Uma vez inserido nesse sistema, mediu-se a resistividade em função da tensão de *gate*, entre  $T=300$  K e  $T=500$  K. Os resultados dessas medidas estão ilustrados na Figura 4.15.

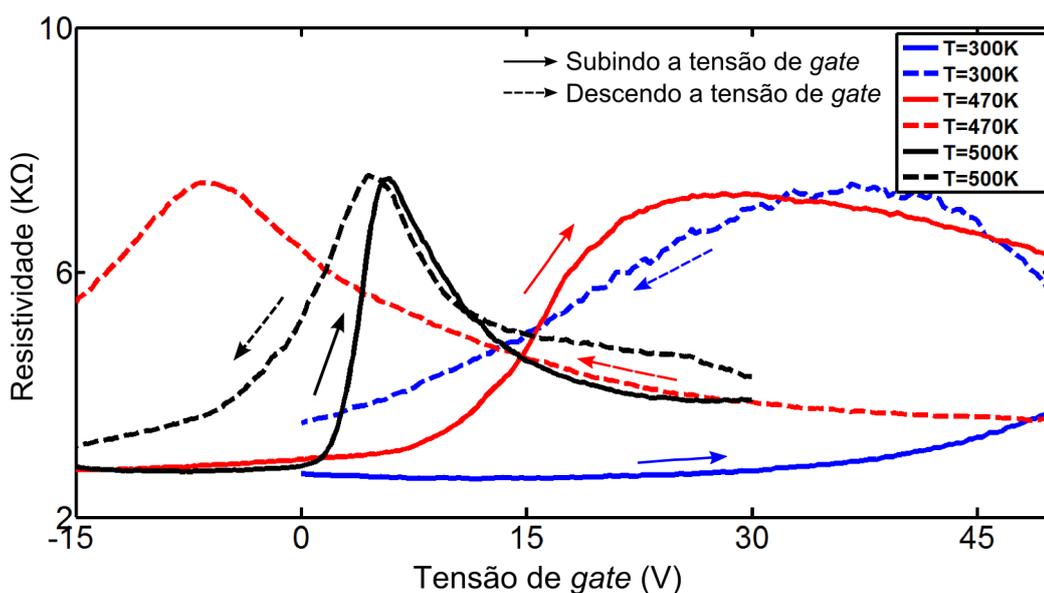
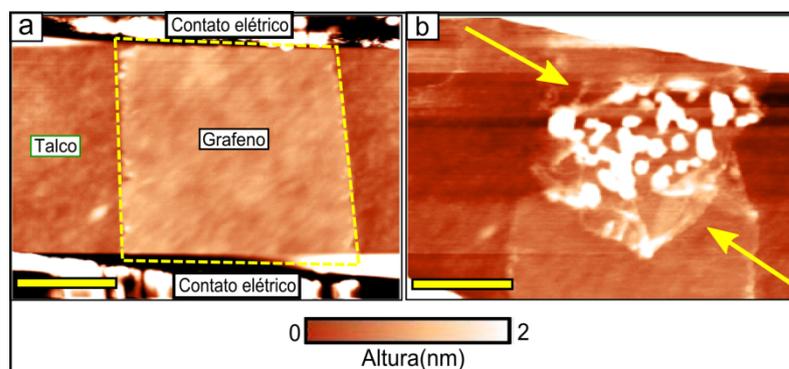


Figura 4.15: gráficos da resistividade em função da tensão de *gate* entre  $T=300$  K e  $T= 500$  K. Mediu-se a tensão de *gate* subindo (linhas cheias) e a tensão de *gate* descendo (linhas tracejadas).

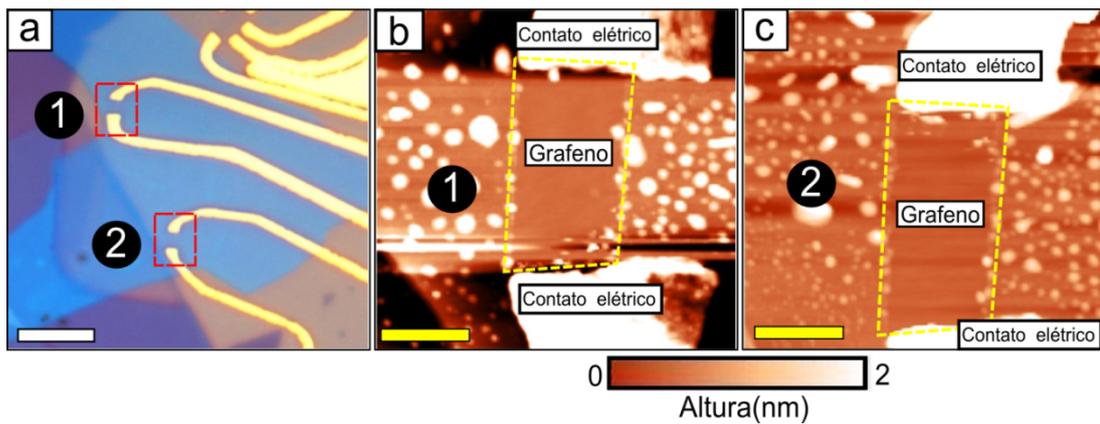
Dois resultados importantes puderam ser obtidos em medidas realizadas neste sistema de medidas elétricas em altas temperaturas. As medidas elétricas revelaram a presença de uma forte histerese das posições do ponto de Dirac entre a tensão de *gate* subindo e a tensão de *gate* descendo. A histerese nas medidas persistiu até  $T=470$  K, mas em  $T=500$  K ela subitamente desapareceu. Simultaneamente à medida de histerese, notou-se que a mobilidade eletrônica era baixa. Contudo, quando a histerese desapareceu ( $T=500$  K) a mobilidade eletrônica aumentou bastante, chegando até  $\mu \sim 8000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Foi realizada apenas uma medida em  $T=500$  K, pois depois dessa medida o dispositivo deixou de medir eletricamente. As imagens de topografia do dispositivo antes e depois das medidas elétricas são ilustradas nas Figura 4.16a e Figura 4.16b.



**Figura 4.16:** a, imagem de topografia no modo semi contato do AFM após a limpeza no modo contato. b, imagem de topografia no modo semi contato do AFM após as medidas elétricas, revelando a presença de um rasgo e dobras no grafeno entre os contatos.

A imagem de topografia do AFM (Figura 4.16b) mostra dobras no grafeno, que podem indicar que o grafeno passou por um forte esticamento. As causas poderiam ser um esticamento da rede, devido à diferença entre os coeficientes de dilatações térmicas, uma forte saída de gases da interface grafeno/substrato ou um desaterramento elétrico do dispositivo, que geraria uma forte passagem de corrente pelo grafeno.

Por fim, foram feitas medidas de transporte eletrônico em outra amostra, ilustrada na Figura 4.17a, que continha dois dispositivos na geometria de 2 contatos. As imagens de topografia e de fase no modo semi contato do AFM revelaram que os grafenos no dispositivo tinham superfície atômica plana e livre de resíduos (não sendo necessário realizar limpeza com o modo contato do AFM) antes de serem inseridas no criostato (Figura 4.17b e Figura 4.17c).



**Figura 4.17:** a, imagem de microscopia óptica da última amostra medida, que contém dois dispositivos. Escala  $10\ \mu\text{m}$ . b, imagem de topografia no modo semi contato do AFM do dispositivo 1, revelando uma superfície atômica plana e livre de resíduos. Escala  $500\text{nm}$ . c, imagem de topografia no modo semi contato do AFM do dispositivo 2, revelando uma superfície atômica plana e livre de resíduos. Escala  $500\text{nm}$ .

A amostra foi inserida no criostato e mediu-se a resistividade em função da tensão de *gate* entre as temperaturas  $T=223\ \text{K}$  e  $T=1,2\ \text{K}$  (Figura 4.18). As medidas mostraram que havia uma forte dopagem tipo-p induzida no grafeno e se mediu o ponto de Dirac próximo a  $50\ \text{V}$ . Entre  $T=300\ \text{K}$  e  $T=223\ \text{K}$  não houve muita mudança na curva de resistividade. A mobilidade eletrônica em um dos dispositivos foi medida em  $\mu \sim 6000\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  em temperatura ambiente, que se compara à mobilidade eletrônica do grafeno sobre hBN nas mesmas condições. Porém, enquanto o interior do criostato era resfriado até  $T=1,2\ \text{K}$ , a mobilidade eletrônica dos dispositivos diminuiu bastante e a dopagem tipo-p aumentou, de modo que abaixo de  $T=200\ \text{K}$  não foi possível observar o ponto de Dirac.

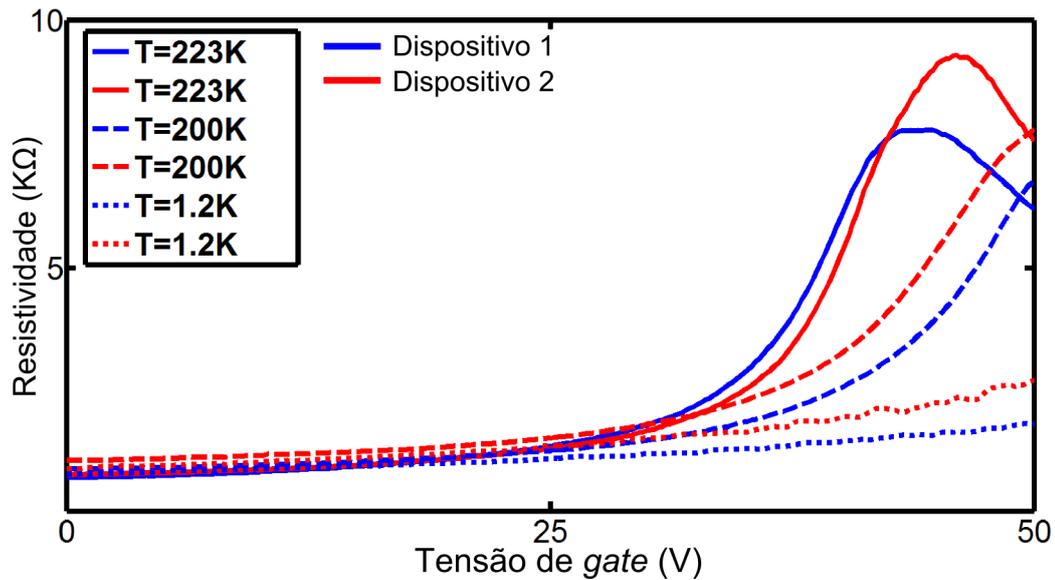
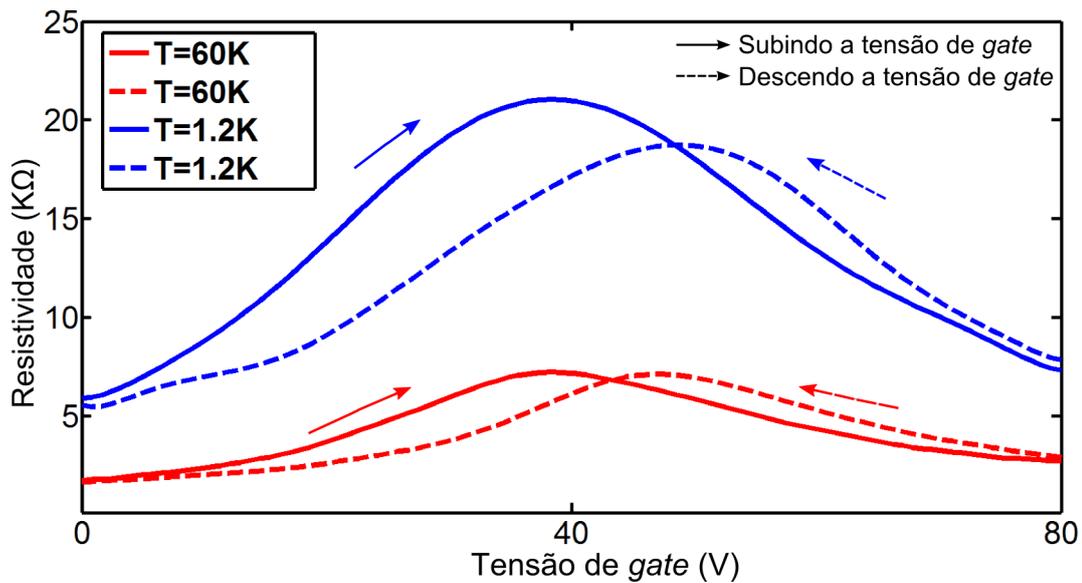


Figura 4.18: Medidas elétricas nos dispositivos 1 e 2 em função da temperatura.

Para diminuir a dopagem tipo-p no grafeno se fez um alto vácuo ( $P \sim 2 \times 10^{-5}$  mbar) por algumas horas no interior do criostato. Sem o hélio líquido o interior do criostato esquentou lentamente até  $T=125$  K. Após esse procedimento, a bomba de vácuo foi desligada e inseriu-se novamente hélio líquido no criostato. Foram realizadas medidas de resistividade em função da tensão de *gate* entre  $T=125$  K e  $T=1,2$  K e nas configurações em que a tensão de *gate* era subida e em que a tensão de *gate* era descida (Figura 4.19). Entre  $T=125$  K e  $T=60$  K o dispositivo apresentava forte dopagem tipo-p, sendo impossível localizar o ponto de neutralidade de cargas. Mas abaixo de  $T=60$  K a dopagem tipo-p diminuiu bastante e o ponto de neutralidade de cargas foi medido em  $V_g=45$  V, na tensão de *gate* subindo, e  $V_g=55$  V, para a tensão de *gate* descendo.

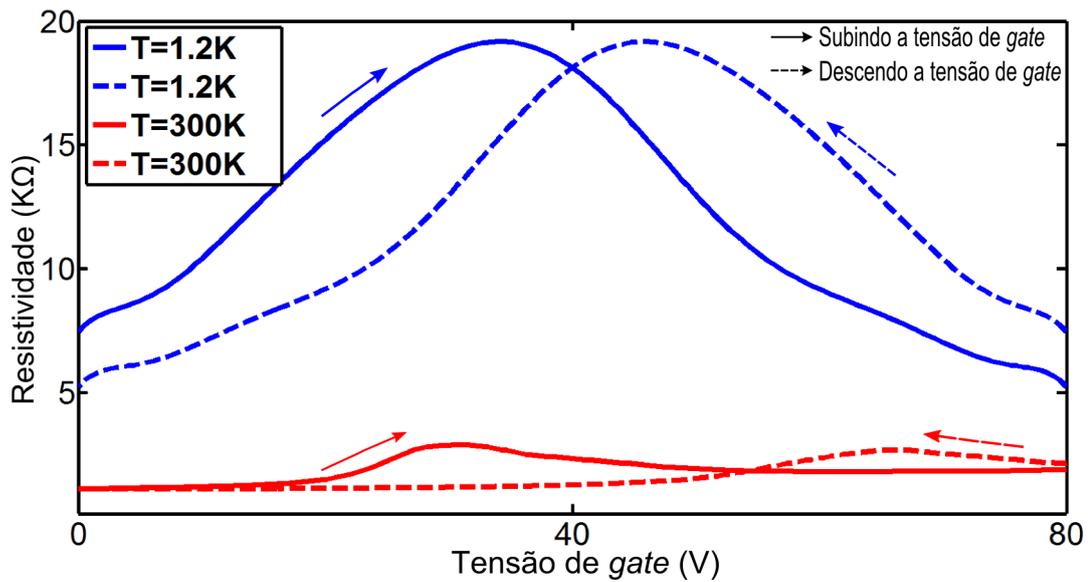
Analisando os dados dos gráficos da Figura 4.19 observou-se que a mobilidade eletrônica medida baixa, que foi constatado inicialmente pela simples observação da largura grande das curvas. Os cálculos de mobilidade eletrônica para buracos e elétrons, em diversas temperaturas, indicaram que a mobilidade era inferior a  $\mu \sim 2500 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Outro resultado interessante foi a medida de assimetria na posição do ponto de Dirac, entre a tensão de *gate* subindo e a tensão de *gate* descendo. Esse comportamento, associado a uma histerese, também foi observado no sistema de medidas elétricas em altas temperaturas e essa assimetria permaneceu constante (a distância entre os pontos de Dirac mudou pouco com a mudança de temperatura) enquanto os dispositivos eram mantidos resfriados. Por fim observou-se um aumento na razão ligado/desligado (*on/off*) da resistividade a medida que a temperatura era reduzida até  $T=1,2$  K. A razão *on/off* é a relação entre a resistividade mínima e a resistividade máxima medidas no grafeno.



**Figura 4.19:** Gráficos da resistividade em função da tensão de *gate* entre  $T=125$  K e  $T=1.2$  K. Mediu-se a tensão de *gate* subindo (linhas cheias) e a tensão de *gate* descendo (linhas tracejadas).

Pela análise da Figura 4.19, parece que o mínimo de resistividade aumentou com a diminuição da temperatura. Contudo, isso ocorre devido à limitação da aplicação da tensão de *gate*, aplicada entre  $V_g=0$  V e  $V_g=80$  V. Se o eixo da tensão de *gate* fosse expandido, ou seja, se a tensão de *gate* fosse aplicada entre por exemplo  $-100$  V e  $200$  V, em ambas as temperaturas o mínimo de resistividade seria próximo a  $\rho_{min} \sim 1,5$  kΩ. Em  $T=60$  K o máximo de resistividade foi de  $\rho_{min} \sim 6,5$  kΩ, assim a razão on-off nessa temperatura foi de aproximadamente 5. Em  $T=1,2$  K o máximo de resistividade foi de  $\rho_{min} \sim 20,5$  kΩ, assim a razão *on/off* nessa temperatura foi de aproximadamente 19. A razão *on/off* aumentou 4 vezes em relação à razão inicial e é incomum em medidas de grafeno monocamada um aumento tão grande da resistividade em relação à resistividade inicial. Contudo esse aumento é bastante observado em grafeno bicamada, quando controla-se a energia de *gap*. Essa medida poderia ser um indício da abertura de *gap* no grafeno monocamada sobre o talco.

Uma vez que a mobilidade eletrônica medida era baixa não foram realizadas medidas de magneto transporte, pois provavelmente não seriam observadas a quantização da condutância no Efeito Hall Quântico e as oscilações de SdH. Após as medidas em baixas temperaturas a amostra foi aquecida até  $T=300$  K, a uma taxa de 20 K/minuto e realizaram-se medidas de resistividade em função da tensão de *gate* entre  $T=1,2$  K e  $T=300$  K e nas configurações em que a tensão de *gate* era subida e em que a tensão de *gate* era descida (Figura 4.20).



**Figura 4.20:** Gráficos da resistividade em função da tensão de *gate* entre  $T=1,2$  K e  $T=300$  K. Mediu-se a tensão de *gate* subindo (linhas cheias) e a tensão de *gate* descendo (linhas tracejadas).

Da análise dos gráficos da Figura 4.20 observam-se alguns resultados semelhantes aos das medidas em baixas temperaturas, contudo algumas diferenças foram observadas. A principal diferença foi o aumento da assimetria na posição do ponto de Dirac em medidas subindo e descendo a tensão de *gate* em  $T=300$  K. A outra diferença foi observada na medida da resistividade no dispositivo 2 em  $T=300$  K, que era  $\rho \sim 9$  KΩ antes do primeiro resfriamento do criostato e que mudou para  $\rho \sim 3$  KΩ após o resfriamento e aquecimento novamente até  $T=300$  K.

Os dispositivos apresentaram comportamentos pouco esperados, como forte dopagem, grande histerese e alguns dispositivos pararam de medir eletricamente durante o aquecimento até a temperatura ambiente. Pretendemos em breve realizar novos experimentos, em que investigaremos a histerese observada, mediremos novos dispositivos em baixas temperaturas, tomando cuidados extra para evitar contaminações com água, e possivelmente realizaremos medidas Raman para verificar o surgimento de distorções da rede cristalina do grafeno em função da temperatura.

## REFERÊNCIAS

---

---

- [1] N. Lindvall, A. Kalabukhov, and A. Yurgens, “Cleaning graphene using atomic force microscope,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 6, pp. –, 2012.
- [2] A. M. Goossens, V. E. Calado, A. Barreiro, K. Watanabe, T. Taniguchi, and L. M. K. Vandersypen, “Mechanical cleaning of graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 7, pp. –, 2012.
- [3] J. Moser, a. Barreiro, and a. Bachtold, “Current-induced cleaning of graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 4–6, 2007.
- [4] W. Bao, J. Velasco, F. Zhang, L. Jing, B. Standley, D. Smirnov, M. Bockrath, a. H. MacDonald, and C. N. Lau, “Evidence for a spontaneous gapped state in ultraclean bilayer graphene,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, pp. 10802–10805, 2012.
- [5] S. Tanaka, H. Goto, H. Tomori, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, and a. Kanda, “Effect of current annealing on electronic properties of multilayer graphene,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 232, p. 012015, 2010.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films.,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.,” *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [8] S. Fratini and F. Guinea, “Substrate-limited electron dynamics in graphene,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 77, pp. 1–6, 2008.
- [9] H. E. Romero, N. Shen, P. Joshi, H. R. Gutierrez, S. a. Tadigadapa, J. O. Sofo, and P. C. Eklund, “n-type behavior of graphene supported on Si/SiO<sub>2</sub> substrates,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 10, pp. 2037–2044, 2008.
- [10] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>.,” *Nature nanotechnology*, vol. 3, pp. 206–209, 2008.
- [11] E. H. Hwang, S. Adam, and S. D. Sarma, “Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 18, p. 186806, 2007.

- 
- [12] S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, and S. Das Sarma, “A self-consistent theory for graphene transport,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 104, pp. 18392–18397, 2007.
- [13] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Communications*, vol. 146, pp. 351–355, 2008.
- [14] D. R., Y. F., MericI., LeeC., WangL., SorgenfreiS., WatanabeK., TaniguchiT., KimP., S. L., and HoneJ., “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nat Nano*, vol. 5, pp. 722–726, Oct. 2010.
- [15] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, and A. Yacoby, “Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor,” *Nat Phys*, vol. 4, pp. 144–148, Feb. 2008.
- [16] D. A. Abanin and L. S. Levitov, “Conformal invariance and shape-dependent conductance of graphene samples,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 35416, July 2008.
- [17] J. R. Williams, D. a. Abanin, L. Dicarlo, L. S. Levitov, and C. M. Marcus, “Quantum Hall conductance of two-terminal graphene devices,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, pp. 1–7, 2009.

# Capítulo 5

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

---

---

### 5.1 Introdução

O talco é um possível candidato a substrato atômicamente plano para o grafeno e ainda não há medidas experimentais reportadas de grafeno depositado sobre ele. Assim, para compreender os resultados deste trabalho é conveniente dividir essa seção em duas partes. Na primeira parte é feita uma revisão de resultados reportados de grafeno depositado sobre diversos substratos. Isso ajudará a entender as vantagens e desvantagens do talco em relação a outros substratos. A mica, depois do hBN e  $\text{SiO}_2$ , é um dos principais substratos estudados e dentre todos é mais parecido estruturalmente com o talco. Por isso, é feita uma revisão mais detalhada dos resultados reportados sobre a mica. Na segunda parte dessa seção são discutidos detalhadamente os resultados obtidos do grafeno sobre o talco. Durante as discussões são feitas comparações em relação a outros substratos e abordadas algumas hipóteses a respeito do que foi observado. Por fim, apresentam-se algumas perspectivas em relação à futuras medidas de grafeno sobre o talco.

### 5.2 Grafeno sobre substratos conhecidos

A constatação de que o substrato influencia as propriedades físicas dos cristais bidimensionais motivou a busca por materiais estáveis, com superfície atômicamente plana e livre de defeitos. Por outro lado, nem sempre essas condições contribuem para melhorar a mobilidade eletrônica do grafeno. Por isso, muitas investigações têm sido feitas para compreender quais são os mecanismos de espalhamento eletrônico induzido pelo substrato. O principal foco dos estudos são as propriedades de superfície dos substratos. Por exemplo, aderência grafeno/substrato mediado por interações de dipolo elétrico do substrato, hidrofobicidade ou hidrofobicidade, associado a acúmulos de gases e líquidos na interface grafeno/substrato, e rugosidade, associada

à formação de armadilhas de carga elétrica na superfície do substrato [1, 2, 3, 4, 5]. Também há estudos das propriedades dielétricas, como estimativas da constante dielétrica e tensão de ruptura, mecânicas, por exemplo, a rigidez mecânica e o módulo de Young, e térmicas, como por exemplo, estudos de dilatação térmica [1, 6, 7].

Devido às propriedades químicas, estruturais e dielétricas, é conveniente dividir os candidatos a substrato em dois grupos: os óxidos e os não óxidos. Os materiais óxidos são caracterizados pelas ligações de oxigênio em sua superfície. Também se caracterizam pela grande rigidez mecânica, térmica e dielétrica, isto é, são bons isolantes [1, 8, 9]. Na forma cristalina, caracterizam-se por possuírem camadas laminares de óxidos, ligadas por fracas ligações de van der Waals, e composição por diversos átomos. A maioria dos substratos não óxidos se caracterizam por serem estáveis, por possuírem átomos pesados em sua composição, como molibdênio e tungstênio, e são bons semicondutores [10, 11, 12]. O destaque e exceção é o nitreto de boro hexagonal, que ainda é o melhor substrato conhecido para o grafeno, mas não possui átomos pesados em sua composição e é um excelente isolante [5, 13, 14]. Os não óxidos possuem estrutura cristalina simples e poucos átomos em sua composição.

Os materiais óxidos pesquisados como substrato são o  $\text{SiO}_2$  [15],  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  [1], a mica [16], o BSCCO,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{LiNbO}_3$  (pastilha polida e com superfície rugosa) [9]. É importante lembrar que o talco também pertence a essa categoria, mas ainda não há estudos publicados. Os principais materiais não óxidos pesquisados como substrato são o  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , GaSe [9, 17] e o hBN [5, 13]. Para substratos obtidos por deposição térmica, como o  $\text{SiO}_2$ , a superfície é rugosa e apresenta defeitos. Os substratos obtidos por esfoliação mecânica de cristais possuem superfícies atômica e com poucos defeitos. Contudo há uma grande diferença em medidas de transporte elétrico e magneto transporte entre os substratos óxidos e os não óxidos. Enquanto que no grafeno sobre  $\text{MoS}_2$  e  $\text{WS}_2$  a mobilidade eletrônica é alta [9], mesmo que menor do que no grafeno sobre hBN ou no grafeno suspenso [5, 18], para todos os dispositivos baseados em substratos óxidos a mobilidade eletrônica é comparável apenas ao grafeno sobre  $\text{SiO}_2$  [9, 19].

A baixa mobilidade eletrônica em substratos óxidos crescidos ou polidos sobre o silício tem sido associada a cargas presas entre o grafeno e o substrato e à alta rugosidade, que diminui a aderência grafeno/substrato e gera rugas e defeitos no grafeno [20, 21, 22, 23, 24]. A existência desses defeitos gera espalhamentos de longo e curto alcance, que reduzem consideravelmente a mobilidade eletrônica do grafeno. Para o caso de substratos óxidos esfoliáveis, cuja superfície é plana e livre de defeitos, a baixa mobilidade eletrônica tem sido associada a uma grande distribuição de sujeiras e aprisionamento de água na interface grafeno/substrato [9, 25]. A

degradação do substrato em exposição com gases atmosféricos, como oxigênio, é outro fator que explica a baixa mobilidade eletrônica em alguns substratos. Um exemplo é o GaSe, cuja superfície sofre uma degradação quando exposta às condições ambientes, gerando acúmulos de cargas e espalhamento eletrônico [17].

O aprisionamento de água em interface grafeno/substrato é uma questão bastante debatida [2, 3, 9, 17, 19, 26] e se relaciona com a hidrofiliabilidade e a hidrofobicidade dos materiais. Os substratos não óxidos são materiais hidrofóbicos, ou seja, repelem a água. Por isso, na superfície desses substratos os resíduos se acumulam em grandes pacotes ao serem repelidos e deixam livres grandes regiões atômicamente planas. Os substratos óxidos em sua maioria são materiais hidrofílicos e como tendem a atrair a água, deixam os resíduos e água distribuídos em grandes regiões das amostras. A influência da difusão de água em ambiente de alta umidade foi estudada em amostras de grafeno sobre SiO<sub>2</sub> [27], que mostrou a formação de pequenas dobras e rugas, e em alguns casos o grafeno enrolou[26].

A presença de histerese durante a aplicação de tensões de *gate* em dispositivos de grafeno é observada em medidas de substratos óxidos e pode estar associada a diversos fatores: presença de resíduos na superfície, gases e líquidos (principalmente a água) na interface grafeno/substrato e cargas elétricas superficiais do substrato [19, 28]. Os mecanismos envolvidos no surgimento de histerese são conhecidos e estão relacionados com acúmulos de carga na interface/grafeno substrato, que cria uma blindagem eletrostática durante a aplicação da tensão de *gate* [17, 28]. Em grafeno sobre mica constatou-se que a histerese existia apenas quando a mica era usada como o dielétrico, porém não existia quando a mica era utilizada como *top gate* e o dielétrico era o hBN [18]. Isso indica que a forte presença de água na interface grafeno/mica pode ser um dos fatores que contribuem para as medidas de baixa mobilidade e histerese. Medidas em dispositivos de grafeno em GaSe também revelaram a presença de uma histerese em medidas subindo e descendo a tensão de *gate* [17]. Contudo, após diversos tratamentos térmicos e tentativas de annealing, a histerese persistia, o que levou os autores a concluir que água não era o agente responsável pela presença de histerese. Uma vez que esse material se degrada facilmente em condições ambiente, atribuiu-se à presença de cargas acumuladas na superfície do GaSe, a principal razão para presença da histerese. A existência de histerese também foi observada e estudada em grafeno sobre SiO<sub>2</sub>, em condições de interação com água e gelo [28]. Por outro lado, a histerese não é observada em materiais hidrofílicos, como o hBN e foi relatado que quando o substrato deixava de ser hidrofóbico a histerese também deixava de existir [2].

A formação de bolhas, dobras e rugas, e em casos extremos rasgos, é observada em grafeno depositado sobre diversos substratos. Contudo, muitas das bolhas e rugas são pequenas

e normalmente desaparecem depois de tratamentos térmicos. Alguns estudos têm sido realizados para viabilizar e controlar a formação de dobras grandes e grafeno enrolado em larga escala [29]. Também é possível usar técnicas de AFM para criar esses defeitos na superfície do grafeno [4, 30] e o fenômeno de formação desses defeitos é bastante observado em grafeno CVD [31]. A formação desses defeitos também é bastante estudada teoricamente [31, 32] e por medidas elétricas [33] e Raman [34]. O mecanismo responsável pela formação das dobras e rasgos é associado a três fatores: saída de gases da interface grafeno/substrato, fraca adesão do grafeno com o substrato e a diferença do coeficiente de dilatação térmica entre o grafeno e o substrato. Conforme foi discutido, a difusão de água pela interface grafeno/substrato leva a formação de pequenas rugas e dobras no grafeno. Por outro lado, sob altas temperaturas, é comum que muitas rugas e bolhas desapareçam da superfície do grafeno, mas não é comum observar a formação de grandes dobras com a saída de gases da interface dos substratos. A fraca aderência do grafeno e o substrato, associada à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do grafeno também é um mecanismo que leva à formação destes defeitos [1].

Dentre os substratos pesquisados o mais semelhante ao talco é a mica, cuja superfície é atômica e plana e é um material abundante. Os primeiros estudos do grafeno sobre mica indicavam grandes regiões atômica e planas, gerando grandes expectativas em relação a esse substrato [16]. Contudo, caracterizações com técnicas de AFM e espectroscopia Raman revelaram a presença de água na interface grafeno/mica e as medidas indicavam uma forte dopagem tipo-p [3, 25, 35, 36]. Mesmo que a superfície seja atômica e livre de defeitos, a mobilidade eletrônica de grafeno sobre mica é baixa [9, 24] e existe histerese em medidas subindo e descendo a tensão de *gate* em grafeno sobre mica [19]. Esses resultados têm sido associados à forte presença de água na interface grafeno/mica, uma vez que a mica é um material muito hidrofílico.

### 5.3 Grafeno sobre Talco

Os primeiros resultados obtidos de grafeno sobre talco foram de medidas de microscopia óptica e de AFM. Esses resultados apresentaram algumas semelhanças e algumas diferenças em relação aos resultados de grafeno sobre outros substratos conhecidos até o momento. O primeiro resultado observado no grafeno sobre talco foi que após os procedimentos de limpeza, com tratamento térmico e usando o modo contato do AFM, a superfície era atômica e nessas regiões era livre de resíduos. Verificou-se também que não aparentava conter pacotes ou camadas de água na interface grafeno/talco. Nos substratos óxidos relacionou-se a presença de resíduos e água na interface grafeno/substrato, com a propriedade hidrofílica desses materi-

ais. Contudo, o talco, um material parecido estruturalmente com outros óxidos, é um material hidrofóbico, o que é uma importante diferença em relação aos substratos óxidos. Por isso, não se observaram resíduos ou presença de água na interface grafeno/talco após o tratamento térmico. Por outro lado, não é possível afirmar se havia a água na interface antes do tratamento térmico, pois não se realizaram medidas de AFM nessa etapa. Contudo, esse cuidado deve ser tomado em futuras medidas.

O tratamento térmico em amostras de grafeno sobre mica, SiO<sub>2</sub> e hBN ajudou a remover muitos resíduos e diminuir a quantidade de bolhas e rugas, mantendo praticamente inalterada a superfície[3, 37, 38]. As medidas de AFM de grafeno sobre o talco revelaram, após o tratamento térmico, que regiões atômicas planas de muitas amostras eram limitadas por grandes dobras e rasgos, que muitas vezes dificultaram a construção de dispositivos. Essa foi a principal diferença observada no grafeno sobre o talco, quando comparado com grafeno esfoliado depositado sobre outros substratos.

Os mecanismos envolvidos no surgimento das dobras, rasgos e rugas no grafeno sobre o talco não são compreendidos ainda. Mas algumas possibilidades podem ser exploradas com base nos resultados conhecidos de grafeno em outros substratos. Uma das possibilidades seria a diferença entre os coeficientes de dilatação térmicos do talco e do grafeno. Essa possibilidade é apoiada por estudos de formação de dobras em grafeno CVD, que é associada à diferença de dilatação entre o grafeno e o substrato metálico [31, 33]. Nas temperaturas de tratamento térmico, o grafeno possui um coeficiente de dilatação negativo, ou seja, ele se contrai quando a temperatura aumenta. Já o talco, possui um coeficiente de dilatação positivo, isto é, se expande com o aumento da temperatura. No resfriamento até a temperatura ambiente ocorreria o processo inverso e isso poderia causar a formação das grandes dobras do grafeno. Essa possibilidade é válida apenas se houver uma forte interação entre o grafeno e o talco, que teria que ser verificada por outras técnicas.

No processo de deposição do grafeno sobre o talco aparecem grandes bolhas no grafeno, observadas inclusive com microscopia óptica, que sugerem o aprisionamento de gases na interface grafeno/talco. Essa formação de grandes bolhas após a deposição do grafeno novamente torna o talco comparável ao hBN, ao invés de outros substratos óxidos, uma vez que essas grandes bolhas também são observadas nesse substrato. A saída de gases da interface grafeno/talco seria uma das possibilidades para se explicar a formação das dobras e rasgos. Essa é uma interessante possibilidade, pois alguns resultados apontam que a difusão de gases pela interface grafeno/substrato seria responsável pela formação de rugas [26][39]. Contudo, não há resultados experimentais indicando que a formação de grandes dobras e rasgos estejam associados à

saída de gases em grafeno sobre hBN.

As medidas elétricas em dispositivos de grafeno sobre o talco também indicaram alguns resultados inesperados, mas observaram-se alguns resultados semelhantes aos relatados em outros substratos óxidos. Em algumas amostras observou-se histerese em medidas com variação da tensão de *gate* e esse fenômeno também foi observado em grafeno depositado sobre outros substratos óxidos [19, 28]. A origem da histerese é a blindagem eletrostática da tensão de *gate* aplicada, conforme foi discutido anteriormente, contudo não foram determinadas as origens dessas cargas. Algumas das possibilidades seriam a formação de camadas de gelo sobre as amostras, uma vez que não se fez vácuo antes do resfriamento, e transferência de cargas entre o talco e o grafeno, que estariam associadas à vacâncias no substrato. Porém, tanto o talco quanto o grafeno são bastante hidrofóbicos, o que reduz as chances de interação água/grafeno. Além disso, a superfície de grafeno sobre talco era atômica e livre de defeitos, o que não indica presença de grandes defeitos induzidos pelo talco.

Observou-se que havia a presença de muitos resíduos sobre a superfície das amostras, que seria a causa mais provável da histerese. Uma forte evidência de que os resíduos seriam os responsáveis pela doação de cargas ao grafeno foi que após limpezas com o modo contato do AFM notou-se grandes diminuições de dopagens tipo-p no grafeno. Para compreender melhor a origem e as causas da histerese em futuras amostras será necessário encapsular o grafeno com hBN e criar uma geometria de *top gate*. Com isso, será possível estudar duas interfaces: grafeno/talco e grafeno/hBN. Em uma configuração de medidas o talco seria usado como substrato e em outra configuração o hBN seria o substrato. Desse modo, se houver a blindagem de cargas ocorrer em apenas uma das interfaces, isso indicaria que o substrato é o responsável pela origem da histerese.

Além das medidas de histerese, observou-se um incomum aumento da resistividade, em função da temperatura, em um dispositivo. Notou-se também um grande aumento na razão *on/off* da resistividade, que era aproximadamente  $5 \text{ k}\Omega$  em  $T = 300 \text{ K}$  e atingiu aproximadamente  $19 \text{ k}\Omega$  em  $T = 1,2 \text{ K}$ . O aumento grande da razão *on/off* da resistividade em função da temperatura costuma ser observado em dispositivos de grafeno bicamada [40]. Nesse caso é possível a abertura de *gap* com aplicação de uma tensão entre as camadas com *top gate*, o que leva ao aumento da resistência do grafeno. Por outro lado, não é observada uma razão *on/off* da resistividade tão grande em grafeno sobre outros substratos.

Duas importantes constatações das medidas devem ser relatadas e também teriam influência no aumento da resistividade. A primeira foi a grande presença de resíduos na amostra, que naturalmente criaria uma resistência à passagem de corrente pela amostra. A segunda foi a

configuração de medidas elétricas usando corrente constante. Usou-se um resistor  $R=1\text{ M}\Omega$  em série com a amostra e a maior resistência medida na amostra foi de  $R=60\text{ k}\Omega$ . Isso leva a um erro de aproximadamente 6% na medida da resistência real da amostra, o que também influenciaria na medida da razão *on/off*. Por outro lado, é possível afirmar que o aumento na resistência não foi atribuído a um aumento na resistência de contato, pois se mediu o ponto de neutralidade em todos os casos. Assim, para verificar que o aumento da razão *on/off* é típico do grafeno, devem-se eliminar as possíveis origens de erro nas medidas. Ou seja, devem-se medir dispositivos limpos e em configuração de medidas em que a fonte de tensão aplicada na amostra seja constante.

Uma interessante e empolgante explicação do grande aumento da razão *on/off* da resistividade seria abertura de *gap* no grafeno monocamada. Estudos teóricos preveem que o esticamento ou compressão da rede cristalina e a quebra a simetria de rede do grafeno possa ser responsável pela indução de *gap* de energia no grafeno monocamada [41, 42]. Essa possibilidade foi confirmada por medidas ópticas de grafeno monocamada depositado sobre substratos flexíveis [43, 44, 45]. Contudo, há um desafio tecnológico em construir dispositivos sobre substratos flexíveis e não há resultados de medidas elétricas demonstrando a abertura de *gap* em grafeno monocamada ainda. Se o esticamento for a origem do aumento da razão *on/off* em amostra de grafeno sobre talco, então haveria importantes aplicações tecnológicas. Existem alguns indícios da existência de um esticamento do grafeno sobre o talco: a diferença entre os coeficientes de dilatação térmicos, uma forte aderência com entre o grafeno e o talco, reforçados pela existência de grandes regiões atômicamente planas, e a formação de dobras e rasgos após tratamentos térmicos. Para analisar com mais precisão esses fatores, técnicas de AFM e técnicas de espectroscopia Raman devem ser utilizadas em futuras amostras.

A mobilidade eletrônica e medidas de magnetorresistência do grafeno sobre o talco ainda não podem ser comparadas com outros substratos, uma vez que a maioria das amostras apresentou uma grande quantidade de resíduos depois de serem inseridas no criostato. Além disso, talvez houvesse gelo sobre a superfície dos dispositivos, pois não se fez vácuo no criostato de medidas antes do resfriamento com hélio. Por outro lado, algumas medidas indicaram que a mobilidade eletrônica era alta em alguns dispositivos de grafeno sobre talco antes do resfriamento e em altas temperaturas. Em uma das medidas observaram-se oscilações de Shubnikov-de Haas para densidades de carga distantes do ponto de neutralidade, que seria um indício de uma boa mobilidade eletrônica. Duas medidas, uma medida em temperatura ambiente e outra em  $T=500\text{ K}$ , apresentaram mobilidade eletrônica de efeito de campo relativamente alta e comparável ao grafeno sobre hBN nas mesmas condições. As características conhecidas do talco, como sua superfície atômicamente plana e hidrofobicidade, são mais parecidas com substratos não

óxidos, como o hBN, do que com substrato óxidos, como a mica. Isso cria boas expectativas em relação à futuras medidas em grafeno sobre o talco.

## 5.4 Conclusões e perspectivas

Nesse trabalho estudaram-se propriedades morfológicas, de transporte eletrônico e de magneto transporte de grafeno depositado sobre hBN, SiO<sub>2</sub> e talco. As medidas elétricas e de magneto transporte confirmaram que o hBN é um substrato melhor para o grafeno em comparação com o SiO<sub>2</sub>. As medidas da estrutura e medidas eletrônicas de grafeno sobre o talco apresentaram algumas surpresas, o que gera boas expectativas para medidas em futuros dispositivos. As próximas medidas em dispositivos de grafeno sobre talco ajudariam a entender melhor as diversas propriedades apresentadas pelo grafeno sobre esse substrato. Além disso, com os diversos processos de limpeza testados e aprimorados seria possível a confecção de dispositivos mais limpos. A metodologia de medidas elétricas também foi testada e as melhores configurações serão aplicadas de acordo com o tipo de medida realizada.

Os resultados obtidos de grafeno depositado sobre o talco possibilitam o planejamento de três tipos de medidas para as próximas amostras. Com técnicas de AFM será possível estudar a presença de gases e água na interface grafeno/talco antes e depois de tratamentos térmicos. Além disso, se estudaria a influência do talco na dopagem do grafeno, assim como a aderência entre o grafeno e esse substrato. Por exemplo, para estudar a aderência grafeno/talco se analisaria a função trabalho entre a sonda e o grafeno depositado sobre o talco. O segundo tipo de medidas seria com espectroscopia Raman, onde se estudaria a existência de esticamento da rede cristalina do grafeno sob variações grandes de temperatura e também poderia se verificar informações a respeito da dopagem do grafeno sobre o talco. Por fim, medidas de histerese seriam feitas em diversas condições de temperatura, entre  $T= 1,2$  K a  $T= 500$  K, na presença de diversos gases, como água, H<sub>2</sub>, Ar e He, e em geometrias de top *gate* com hBN, que ajudariam a entender a influência da interface grafeno/talco no surgimento da histerese. Além disso, medidas elétricas em diversas temperaturas ajudariam a concluir se a mobilidade eletrônica do grafeno sobre o talco seria comparável à alta mobilidade do grafeno sobre os substratos não óxidos, como no caso do hBN, ou comparável à baixa mobilidade observada em grafeno sobre os substratos óxidos, como a mica.

## REFERÊNCIAS

---

---

- [1] S. M. Song and B. J. Cho, “Investigation of interaction between graphene and dielectrics,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 33, p. 335706, 2010.
- [2] M. Lafkioti, B. Krauss, T. Lohmann, U. Zschieschang, H. Klauk, K. V. Klitzing, and J. H. Smet, “Graphene on a hydrophobic substrate: Doping reduction and hysteresis suppression under ambient conditions,” *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1149–1153, 2010.
- [3] O. Ochedowski, B. K. Bussmann, and M. Schleberger, “Graphene on Mica - Intercalated Water Trapped for Life,” *Sci. Rep.*, vol. 4, Aug. 2014.
- [4] D.-H. Cho, L. Wang, J.-S. Kim, G.-H. Lee, E. S. Kim, S. Lee, S. Y. Lee, J. Hone, and C. Lee, “Effect of surface morphology on friction of graphene on various substrates,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 7, pp. 3063–3069, 2013.
- [5] C. R. Dean, a. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics.,” *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. October, pp. 722–726, 2010.
- [6] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene,” *Science*, vol. 321, pp. 385–388, July 2008.
- [7] D. Yoon, Y.-W. Son, and H. Cheong, “Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 3227–3231, July 2011.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.,” *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [9] A. V. Kretinin, Y. Cao, J. S. Tu, G. L. Yu, R. Jalil, K. S. Novoselov, S. J. Haigh, A. Gholizadeh, A. Mishchenko, M. Lozada, T. Georgiou, C. R. Woods, F. Withers, P. Blake, G. Eda, A. Wirsig, C. Hucho, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim, and R. V. Gorbachev, “Electronic properties of graphene encapsulated with different two-dimensional atomic crystals,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 6, pp. 3270–3276, 2014. PMID: 24844319.
- [10] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nat Nano*, vol. 7, pp. 699–712, Nov. 2012.
- [11] “Graphene is not alone,” *Nat Nano*, vol. 7, p. 683, Nov. 2012.

- [12] a. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures.,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–25, 2013.
- [13] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal.,” *Nature materials*, vol. 3, no. June, pp. 404–409, 2004.
- [14] C. Dean, A. Young, L. Wang, I. Meric, G.-H. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Shepard, P. Kim, and J. Hone, “Graphene based heterostructures,” *Solid State Communications*, vol. 152, pp. 1275–1282, Aug. 2012.
- [15] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films.,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [16] C. H. Lui, L. Liu, K. F. Mak, G. W. Flynn, and T. F. Heinz, “Ultraflat graphene.,” *Nature*, vol. 462, no. 7271, pp. 339–341, 2009.
- [17] J. Y. Tan, a. Avsar, J. Balakrishnan, G. K. W. Koon, T. Taychatanapat, E. C. T. O’Farrell, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Eda, a. H. Castro Neto, and B. Özyilmaz, “Electronic transport in graphene-based heterostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, pp. 1–5, 2014.
- [18] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Communications*, vol. 146, pp. 351–355, 2008.
- [19] J. Mohrmann, K. Watanabe, and T. Taniguchi, “Persistent hysteresis in graphene-mica van der Waals heterostructures,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 1, p. 15202, 2015.
- [20] E. H. Hwang, S. Adam, and S. D. Sarma, “Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 18, p. 186806, 2007.
- [21] S. Fratini and F. Guinea, “Substrate-limited electron dynamics in graphene,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 77, pp. 1–6, 2008.
- [22] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>.,” *Nature nanotechnology*, vol. 3, pp. 206–209, 2008.
- [23] M. I. Katsnelson and A. K. Geim, “Electron scattering on microscopic corrugations in graphene,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 366, pp. 195–204, Jan. 2008.
- [24] L. A. Ponomarenko, R. Yang, T. M. Mohiuddin, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, A. A. Zhukov, F. Schedin, E. W. Hill, and A. K. Geim, “Effect of a High- $\kappa$  Environment on Charge Carrier Mobility in Graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 20, p. 206603, 2009.
- [25] J. Shim, C. H. Lui, T. Y. Ko, Y.-J. Yu, P. Kim, T. F. Heinz, and S. Ryu, “Water-Gated Charge Doping of Graphene Induced by Mica Substrates,” *Nano Letters*, vol. 12, no. 2, pp. 648–654, 2012.

- [26] D. Lee, G. Ahn, and S. Ryu, “Two-dimensional water diffusion at a graphene-silica interface,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 6634–6642, 2014.
- [27] M. J. Lee, J. S. Choi, J. S. Kim, I. S. Byun, D. H. Lee, S. Ryu, C. Lee, and B. H. Park, “Characteristics and effects of diffused water between graphene and a SiO<sub>2</sub> substrate,” *Nano Research*, vol. 5, no. 10, pp. 710–717, 2012.
- [28] H. Wang, Y. Wu, C. Cong, J. Shang, and T. Yu, “Hysteresis of Electronic Transport in Graphene Transistors,” p. 13, 2010.
- [29] T. Hallam, A. Shakouri, E. Poliani, A. P. Rooney, I. Ivanov, A. Potie, H. K. Taylor, M. Bonn, D. Turchinovich, S. J. Haigh, J. Maultzsch, and G. S. Duesberg, “Controlled Folding of Graphene: GraFold Printing,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 2, pp. 857–863, 2015.
- [30] A. P. M. Barboza, H. Chacham, C. K. Oliveira, T. F. D. Fernandes, E. H. M. Ferreira, B. S. Archanjo, R. J. C. Batista, A. B. De Oliveira, and B. R. a. Neves, “Dynamic negative compressibility of few-layer graphene, h-BN, and MoS<sub>2</sub>,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 2313–2317, 2012.
- [31] K. Kim, Z. Lee, B. D. Malone, K. T. Chan, B. Alemán, W. Regan, W. Gannett, M. F. Crommie, M. L. Cohen, and A. Zettl, “Multiply folded graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 245433, June 2011.
- [32] X. Meng, M. Li, Z. Kang, X. Zhang, and J. Xiao, “Mechanics of self-folding of single-layer graphene,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 5, p. 55308, 2013.
- [33] W. J. Zhu, T. Low, V. Perebeinos, a. a. Bol, Y. Zhu, H. G. Yan, J. Tersoff, and P. Avouris, “Structure and Electronic Transport in Graphene Wrinkles,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3431–3436, 2012.
- [34] R. Podila, R. Rao, R. Tsuchikawa, M. Ishigami, and A. M. Rao, “Raman spectroscopy of folded and scrolled graphene,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 5784–5790, 2012.
- [35] K. T. He, J. D. Wood, G. P. Doidge, E. Pop, and J. W. Lyding, “Scanning Tunneling Microscopy Study and Nanomanipulation of Graphene-Coated Water on Mica,” *Nano Letters*, vol. 12, no. 6, pp. 2665–2672, 2012.
- [36] K. Xu, P. Cao, and J. R. Heath, “Graphene Visualizes the First Water Adlayers on Mica at Ambient Conditions,” *Science*, vol. 329, pp. 1188–1191, Sept. 2010.
- [37] A. G. F. Garcia, M. Neumann, F. Amet, J. R. Williams, K. Watanabe, T. Taniguchi, and D. Goldhaber-Gordon, “Effective cleaning of hexagonal boron nitride for graphene devices,” *Nano Letters*, vol. 12, no. 9, pp. 4449–4454, 2012. PMID: 22866696.
- [38] W. Xueshen, L. Jinjin, Z. Qing, Z. Yuan, and Z. Mengke, “Thermal annealing of exfoliated graphene,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, 2013.
- [39] M. Lee, J. Choi, J.-S. Kim, I.-S. Byun, D. Lee, S. Ryu, C. Lee, and B. Park, “Characteristics and effects of diffused water between graphene and a sio<sub>2</sub> substrate,” *Nano Research*, vol. 5, no. 10, pp. 710–717, 2012.

- [40] H. Hibino, S. Tanabe, S. Mizuno, and H. Kageshima, “Growth and electronic transport properties of epitaxial graphene on SiC,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 15, p. 154008, 2012.
- [41] V. M. Pereira, a. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres, “Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, pp. 1–8, 2009.
- [42] R. M. Ribeiro, V. M. Pereira, N. M. R. Peres, P. R. Briddon, and a. H. Castro Neto, “Strained graphene: Tight-binding and density functional calculations,” *New Journal of Physics*, vol. 11, 2009.
- [43] M. a. Bissett, M. Tsuji, and H. Ago, “Strain engineering the properties of graphene and other two-dimensional crystals.,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 16, pp. 11124–38, 2014.
- [44] T. M. G. Mohiuddin, a. Lombardo, R. R. Nair, a. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, a. K. Geim, and a. C. Ferrari, “Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 79, pp. 1–8, 2009.
- [45] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, “Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 11, pp. 2301–2305, 2008.

# Apêndice A

## REVISÃO TEÓRICA

---

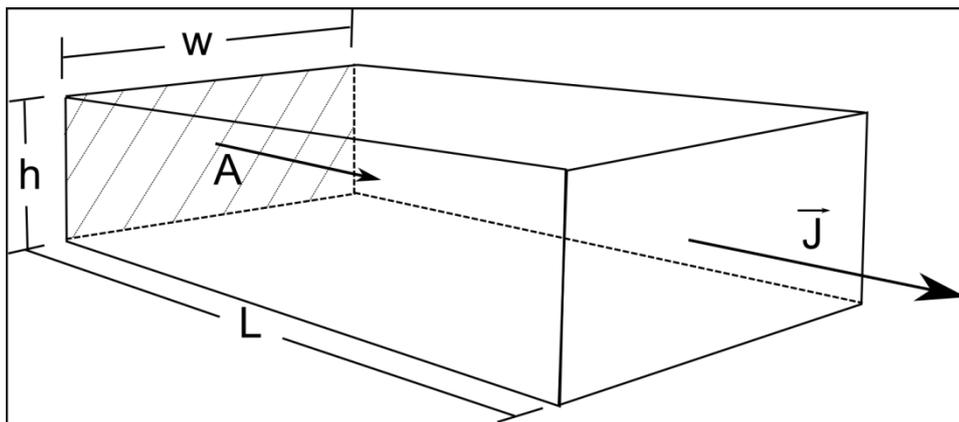
---

### A.1 Revisão de conceitos da Física de Estado Sólido

Algumas propriedades eletrônicas do grafeno são relacionadas com conceitos clássicos da Física do Estado Sólido. Assim, são introduzidos alguns conceitos importantes relacionados ao modelo de Drude e da teoria de transporte eletrônico de Boltzmann [1, 2, 3, 4].

#### A.1.1 Propriedades elétricas

Na Figura A.1 é ilustrado um material condutor tridimensional, que possui altura ( $h$ ), comprimento ( $L$ ), largura ( $w$ ) e densidade de corrente bem definida.



**Figura A.1: Ilustração de um material condutor tridimensional e seus parâmetros geométricos.**

Pelo modelo de Drude, a corrente que atravessa um material segue da equação A.1, que relaciona a densidade de corrente ( $J$ ) e o vetor área ( $A$ ) e também se relaciona com a densidade eletrônica e a velocidade média dos elétrons.

$$i = \int \vec{J} \cdot d\vec{A} = ne \langle \vec{v} \rangle \cdot \vec{A} \quad (\text{A.1})$$

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) de um material homogêneo é definida na equação A.2 como a relação entre a densidade de corrente e o campo elétrico aplicado. Considera-se também que a condutividade de um material é a medida da resposta da densidade de corrente sob uma variação do campo elétrico.

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (\text{A.2})$$

A mobilidade eletrônica ( $\mu$ ) é definida na equação A.3 como a relação entre a velocidade de desvio (*drift*) e o campo elétrico aplicado. Considera-se também que a mobilidade de um material é a medida da resposta da velocidade dos elétrons sob ação do campo elétrico.

$$\langle \vec{v} \rangle = \mu \vec{E} \quad (\text{A.3})$$

No caso mais simples em que tanto os vetores de campo elétrico quanto a densidade de correntes são lineares e os materiais são meios homogêneos, a condutividade e mobilidade são tratados como escalares. Relacionando as equações A.1, A.2 e A.3 chega-se na equação A.4, que apresenta a relação entre a condutividade elétrica, a mobilidade eletrônica e a densidade de portadores de carga.

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{A.4})$$

Nesse mesmo modelo, o livre caminho médio ( $l_m$ ) é definido na equação A.5 como a relação entre a velocidade média ( $\langle v \rangle$ ) e o tempo entre duas colisões consecutivas ( $\tau$ ) de elétrons com centros espalhadores.

$$\langle v \rangle = l_m \tau \quad (\text{A.5})$$

O conceito de livre caminho médio é importante para diferenciar o regime de condução eletrônico difusivo e balístico. O regime balístico é caracterizado pelo livre caminho médio ser maior que as dimensões da amostra. Para estudar o regime balístico utiliza-se o formalismo de Landauer. No regime difusivo, em que o livre caminho médio é menor que as dimensões do material, utilizam-se o modelo clássico de Drude e a teoria semi clássica de transporte eletrônico de Boltzmann. O tempo entre duas colisões sucessivas é uma importante grandeza calculada

na teoria de transporte eletrônico de Boltzmann e relaciona-se com fontes de espalhamento eletrônico, entre elas impurezas no material, defeitos no cristal e fônons da rede. Com o modelo de Drude obtêm-se a equação A.6, que é a relação entre a condutividade elétrica, o tempo entre duas colisões sucessivas ( $\tau$ ), a carga elementar ( $e$ ) e a massa do elétron livre ( $m$ ).

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (\text{A.6})$$

Pela equação A.6 é possível relacionar uma grandeza que pode ser medida (condutividade) com uma grandeza que depende de características e composição do material ( $\tau$ ). A equação A.7 é a relação entre a mobilidade e o tempo de relaxação, obtida com o uso das equações A.6 e A.4.

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (\text{A.7})$$

Os resultados de medidas elétricas desse trabalho são basicamente medidas da corrente ( $i$ ), da resistência ( $R$ ) e da tensão ( $V$ ) em dispositivos. Desse modo é conveniente a revisão de alguns parâmetros relacionados à Lei de Ohm, que é expressa na equação A.8.

$$V = Ri \quad (\text{A.8})$$

A resistividade ( $\rho$ ) de um material é definida na equação A.9 como a relação entre a resistência e parâmetros geométricos do material.

$$R = \frac{\rho L}{hw} \quad (\text{A.9})$$

Cristais bidimensionais, de poucas camadas atômicas, são tratados como possuindo altura nula, por isso a equação A.9 é substituída pela equação A.10, em que a resistência é relacionada com a resistividade e com a largura e comprimento do cristal bidimensional.

$$R = \frac{\rho L}{w} \quad (\text{A.10})$$

É possível obter a relação entre a resistividade e a condutividade relacionando as equações que foram citadas anteriormente e a expressão básica de eletromagnetismo entre a tensão e o campo elétrico. Como resultado, a equação A.11 expressa a relação entre essas importantes grandezas.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{A.11})$$

Em situações nas quais a Lei de Ohm não é válida (como em estudos de diodos e de materiais não lineares) é comum o uso do termo condutância. Enquanto a resistência mede a dificuldade de cargas elétricas atravessarem um material, a condutância mede a facilidade com que eles passam pelo material. Na equação A.12 se estabelece a definição de condutância ( $G$ ), que é relacionada com a resistência ( $R$ ).

$$G = \frac{1}{R} \quad (\text{A.12})$$

A condutância também é relacionada com a condutividade elétrica e parâmetros geométricos pela equação A.13.

$$G = \frac{\sigma A}{L} \quad (\text{A.13})$$

Em cristais bidimensionais ela é expressa pela equação A.14.

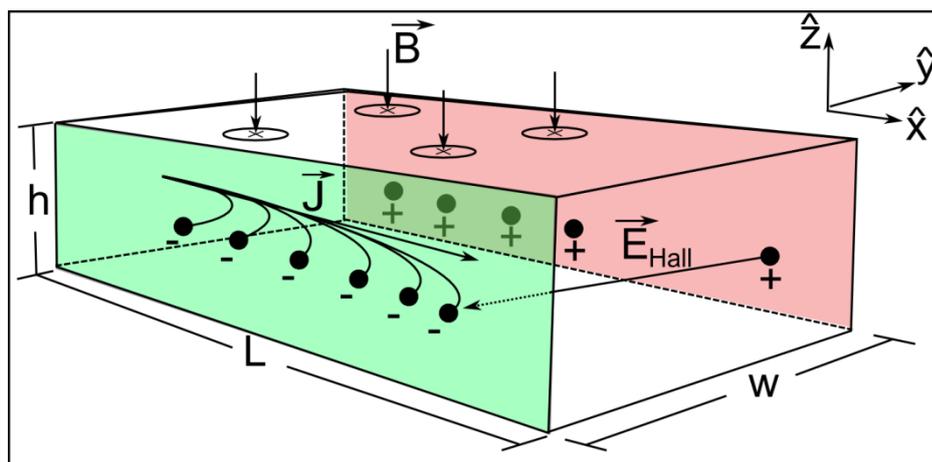
$$G = \frac{\sigma w}{L} \quad (\text{A.14})$$

Para fins de medidas elétricas é conveniente expressar a condutância em termos da corrente e da tensão aplicada. A equação A.15 estabelece essa relação na forma diferencial.

$$G = \frac{di}{dV} \quad (\text{A.15})$$

### A.1.2 Efeito Hall clássico

Um material de comprimento  $L$ , largura  $w$  e altura  $h$  é percorrido por uma densidade de corrente ( $J$ ) que se desloca na direção  $\hat{x}$ , sob efeito de um campo um campo magnético ( $B$ ) aplicado na direção  $\hat{z}$  (Figura A.2)



**Figura A.2: Ilustração do Efeito Hall Clássico em um material tridimensional, percorrido por uma densidade corrente ( $\vec{J}$ ) e sob aplicação de campo magnético ( $\vec{B}$ ).**

A corrente que atravessa o material sofre uma deflexão (devido à força magnética), acumulando-se nas bordas do material. Com isso, surge um campo elétrico entre as bordas e induzindo o aparecimento do campo elétrico Hall. A equação A.16 relaciona esse campo elétrico com a diferença de potencial e a distância das bordas.

$$V_{Hall} = \vec{E}_{Hall} \cdot \vec{w} \quad (A.16)$$

Na condição de regime estacionário, em que a força de Lorentz é equilibrada pela força elétrica Hall, equação A.17 estabelece a relação entre o campo elétrico ( $E_{Hall}$ ), o campo magnético ( $B$ ), a velocidade média ( $v$ ) e carga ( $q$ ).

$$qE_{Hall} = qeB \quad (A.17)$$

A densidade de portadores de carga em função da magnitude do campo magnético e da corrente é calculada pela equação A.18, que é obtida ao relacionar as equações A.1, A.16 e A.17.

$$n = \frac{iB}{qhV_{Hall}} \quad (A.18)$$

Nesse ponto, vale lembrar que o valor da carga ( $q$ ) será definido adiante em termos da carga elementar ( $e$ ). Analisando o sinal do coeficiente Hall ( $R_H$ ), definido pela equação A.19, é possível estabelecer o tipo de portador de carga (elétron ou buraco) no material.

$$R_H = \frac{V_{Hall}L}{iB} = \frac{1}{nq} \quad (\text{A.19})$$

O coeficiente Hall negativo indica um transporte eletrônico dominado por elétrons ( $q = -e$ ), enquanto o coeficiente Hall positivo indica um transporte dominado por buracos ( $q = +e$ ). Para o caso de semicondutores a equação A.20 é utilizada para expressar o coeficiente Hall em termos da densidade de portadores de carga ( $n$  para elétrons e  $p$  para buracos) e em termos das mobilidades de cada tipo de portador.

$$R_H = \frac{-n\mu_e^2 + p\mu_b^2}{e(n\mu_e + p\mu_b)} \quad (\text{A.20})$$

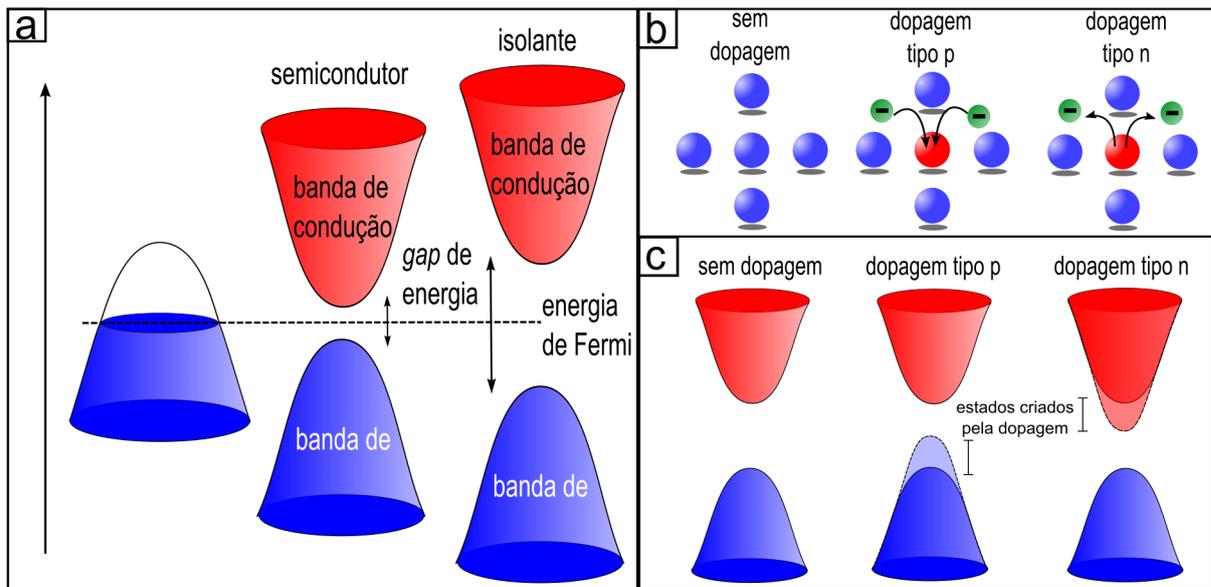
Classicamente o efeito Hall é importante para determinar grandezas físicas como mobilidade eletrônica, densidade de portadores de carga responsável pelo transporte eletrônico e magnitude do campo magnético.

## A.2 Semicondutores e dopagem

### A.2.1 Energia de Fermi e classificação dos materiais

Na Física de Estado Sólido as bandas de energia desempenham papel análogo ao de orbitais atômicos na Física Atômica, pois definem as propriedades óticas e eletrônicas dos materiais. No estudo das bandas de energias é definida a energia de Fermi, um importante parâmetro da Física de Estado Sólido, que define o último estado eletrônico ocupado nas bandas. As bandas mais próximas da energia de Fermi são a “banda de valência” e a “banda de condução”. A banda de valência esta abaixo da energia de Fermi enquanto a banda de condução esta acima da energia de Fermi. Além disso, existe o conceito de *gap* de energia entre as bandas, que são regiões em que não há energias ou estados eletrônicos que possam ser ocupados pelos elétrons.

De acordo com a posição da energia de Fermi e o *gap* de energia os materiais são classificados em três categorias: materiais metálicos, materiais semicondutores e materiais isolantes (Figura A.3a).



**Figura A.3:** a, definição de materiais metálicos, semicondutores e isolantes de acordo com a posição da energia de Fermi e do "gap" de energia. b, conceito de dopagem química e dos diferentes tipos de dopagem. c, modificação das bandas e da energia de gap de acordo com a dopagem tipo-n e tipo-p. Nas figuras ilustraram-se bandas parabólicas, mas deve-se destacar que nem todo material possui bandas parabólicas, como por exemplo o grafeno. Mesmo assim, os conceitos são válidos para todos os materiais.

Nos materiais classificados como metais a energia de Fermi está localizada dentro de uma banda e assim sempre há estados disponíveis para serem ocupados pelos portadores de carga. Nos materiais classificados como isolantes e semicondutores a banda de valência está totalmente preenchida e a banda de condução totalmente vazia. É possível demonstrar que a energia de Fermi localiza-se dentro do gap de energia entre as bandas de condução e de valência. O que diferencia então os isolantes e os semicondutores? Um dos fatores é a energia de gap, que é pequena no caso dos semicondutores (tipicamente entre 0 e 3 eV) e que é grande no caso dos isolantes (tipicamente maior que 3 eV). Outro fator é a dopagem (descrita a seguir), que é mais fácil de ser realizada em semicondutores e praticamente impossível em materiais isolantes.

## A.2.2 Dopagem e aplicações de semicondutores

A dopagem de semicondutores está associada ao controle da densidade de cargas nesses materiais. Existem dois tipos de dopagem: a dopagem química e a dopagem eletrostática. A dopagem química consiste em introduzir impurezas na rede cristalina, de modo que sejam doados ou capturados elétrons no semicondutor (Figura A.3b). A introdução de impurezas ocorre de diversas maneiras: ela pode ser permanente com a substituição de átomos na estrutura cristalina ou passageira, com a presença de resíduos sobre a rede cristalina e reações com gases

ou líquidos. A dopagem eletrostática usa um campo elétrico externo para controlar a injeção ou retirada de elétrons no semicondutor. Os dispositivos que usam esse tipo de dopagem são conhecidos como dispositivos de efeito de campo.

A dopagem pode ser dividida em duas categorias de acordo com a doação ou retirada de elétrons da rede cristalina. Na classificação de dopagem um importante conceito é o de buracos. Dependendo da dopagem pode ocorrer a retirada de elétrons da rede e cria-se um buraco na rede, ou seja, libera-se um estado eletrônico na banda. É conveniente tratar o buraco como uma partícula, mas sempre lembrando que o movimento eletrônico real é devido ao movimento coletivo dos elétrons da rede. Se a dopagem retirar elétrons da rede então o transporte eletrônico será dominado por buracos (a energia de Fermi estará situada na banda de valência) e nesse caso o semicondutor apresentará dopagem tipo-p (falta de elétrons condutores). Se a dopagem injetar elétrons para a rede então o transporte eletrônico será dominado por elétrons (a energia de Fermi estará situada na banda de condução) e nesse caso o semicondutor apresentará dopagem tipo-n (excesso de elétrons condutores).

De acordo com a dopagem os materiais semicondutores podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos são aqueles cuja estrutura cristalina é pura, ou seja, não há impurezas. Os semicondutores extrínsecos possuem impurezas em sua rede cristalina e são classificados em leves, moderados ou degenerados, quando se comportam mais como metais do que como semicondutores. Em termos de estados nas bandas, a introdução de dopantes modifica a estrutura das bandas. A introdução de doadores, que doam elétrons para a rede, cria estados próximos à banda de condução e a introdução de receptores, que retiram elétrons da rede, cria estados próximos à banda de valência (Figura A.3c). Desse modo, um dos efeitos da dopagem de semicondutores é reduzir a energia de *gap* entre as bandas de condução e de valência e facilitar o controle da corrente que atravesse dispositivos baseados em semicondutores.

Quando são unidos dois semicondutores, com diferentes tipos de dopagem, há a criação de uma junção PN e na interface da junção aparece uma barreira de potencial. O dispositivo mais simples construído com base em junções é o diodo, que é uma simples junção PN. Nesse tipo de dispositivo é possível controlar a passagem de corrente se a energia eletrônica for suficiente para superar a energia da barreira de potencial. Os transistores são baseados em duas junções PNP ou NPN, onde se controla a barreira de potencial intermediária por um potencial externo e assim é possível controlar a condução eletrônica pelo dispositivo em uma faixa de tensões aplicadas.

### A.3 Estrutura eletrônica do grafeno

A seguir será derivada a estrutura de bandas do grafeno com o método do *tight binding*, seguindo os trabalhos originais de Wallace[5] e acompanhando o desenvolvimento de Saito et al [6]. Neste método considera-se que as autofunções dos elétrons são combinações de funções de Bloch, que por sua vez dependem da posição dos átomos na estrutura cristalina e das funções dos orbitais atômicos equação A.21.

$$\varphi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} [e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R})] \quad (\text{A.21})$$

As autoenergias são obtidas da equação secular e dependem das integrais de superposição (*overlap*) e transferência (*hopping*). É importante uma descrição dessas integrais pois são importantes na construção das bandas de energia do grafeno e seus parâmetros são importantes para diferenciar o grafeno de outros cristais hexagonais, como o hBN. A integral de transferência é definida na equação A.22 e constitui os elementos do Hamiltoniano que descreve o sistema:

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle \quad (\text{A.22})$$

Considerando que  $i = A$  (funções da rede A) e  $j = B$  (funções da rede B) e usando uma aproximação que considera a interação de cada átomo com seus vizinhos mais próximos, calcula-se a matriz de transferência (equação A.23) com os 4 elementos associados às integrais de transferência:

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{2p} & tf \\ tf^* & \varepsilon_{2p} \end{bmatrix} \quad (\text{A.23})$$

Onde,

- $\varepsilon_{2p} = HAA = HBB$ : corresponde à energia de interação entre orbitais atômicos da mesma rede (A ou B). No caso do grafeno elas têm o mesmo valor pois ambas as redes são preenchidas por átomos de carbono.
- $t$ : corresponde às energias de interação entre o orbital atômico de uma rede com os orbitais dos primeiros átomos vizinhos da outra rede.
- $f \equiv e^{-i\frac{k_y a}{\sqrt{3}}} + 2\cos(\frac{k_y a}{2})e^{-i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}}$ : relaciona as distâncias interatômicas com os vetores de onda.

É também conveniente definir a integral de superposição, que é definida como a relação

entre funções de ondas dos orbitais na equação A.24.

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (\text{A.24})$$

Na equação A.25 é expressa a matriz de superposição, em que utilizou-se as mesmas aproximações da integral de transferência para obterem-se os 4 elementos de matriz.

$$\hat{S} = \begin{bmatrix} 1 & sf \\ sf^* & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.25})$$

Onde,

- $s$ : corresponde à interação entre o orbital atômico de uma rede com os orbitais dos primeiros átomos vizinhos da outra rede.

Na equação A.26 é expressa equação secular, que relaciona as autoenergias e as matrizes de transferência e superposição.

$$\det[\hat{H} - E\hat{S}] \quad (\text{A.26})$$

Resolvendo a equação secular, obtêm-se duas soluções para as autoenergias, que são expressas em termos dos vetores de onda na equação A.27.

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t\omega(k)}{1 \pm s\omega(k)} \quad (\text{A.27})$$

Onde,

$$\omega(k) = \sqrt{ff^*} = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$

A energia negativa é associada à ligação  $\pi^*$  (antiligante), que forma a banda de condução, e a energia positiva é associada à ligação  $\pi$  (ligante), que forma a banda de valência. Os parâmetros  $t$ ,  $s$  e  $\varepsilon_{2p}$  são obtidos por primeiros princípios ou medidas óticas e são dados por:

- $t = -3,033 \text{ eV}$
- $s = 0,129$
- $\varepsilon_{2p} = 0$

A equação A.28 é uma simplificação da equação A.27, onde se utilizou os valores dos

parâmetros independentes  $\varepsilon_{2p}$ ,  $t$  e  $s$ .

$$E_{\pm} = \frac{-3,033\omega(k)}{1 \pm 0,129\omega(k)} \quad (\text{A.28})$$

Um aspecto importante da estrutura de bandas do grafeno é a existência de uma dispersão linear próximo aos pontos de alta simetria K e K'. Por isso, o hamiltoniano próximo a esses pontos é analisado realizando com mais detalhes. A equação A.29 representa uma aproximação do vetor de onda em regiões em torno do ponto K.

$$\vec{k} \rightarrow \vec{K} + \vec{k} \quad (\text{A.29})$$

Onde  $\vec{K}$  é o vetor posição do ponto de alta simetria K e  $k \ll K$ .

Substituindo a aproximação da equação A.29 no hamiltoniano (matriz de transferência) da equação A.23 e usando algumas aproximações, chega-se na equação A.30.

$$\hat{H} = \frac{ta\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \frac{ta\sqrt{3}}{2} \hat{\sigma} \cdot \vec{k} \quad (\text{A.30})$$

Onde  $\hat{\sigma}$  representa as componentes das matrizes de Pauli.

Na equação A.31, as constantes do hamiltoniano são relacionadas com a velocidade de Fermi e a constante de Planck [5].

$$\hbar|\vec{v}| = \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \rightarrow \hbar v_F = \frac{ta\sqrt{3}}{2} \rightarrow v_F \approx 10^6 m/s \quad (\text{A.31})$$

Por fim, a equação A.32 representa o hamiltoniano escrito linearmente em termos da energia de Fermi e dos momentos.

$$\hat{H} = \hbar v_F (\hat{\sigma} \cdot \vec{k}) = v_F (\hat{\sigma} \cdot \vec{p}) \quad (\text{A.32})$$

Esse hamiltoniano é semelhante ao hamiltoniano relativístico de Dirac, que explica o movimento eletrônico de férmions sem massa com altas energias (férmions de Dirac).

## A.4 Magneto transporte

### A.4.1 Níveis de Landau

A compreensão do efeito Hall Quântico envolve a análise das autoenergias e autoestados dos elétrons quando existe efeito de um campo magnético. Assim é importante uma introdução dos hamiltonianos clássico, quântico e quântico relativístico na condição de existência de um campo magnético aplicado no sistema. O desenvolvimento das equações e análises se basearam em livros de Mecânica Clássica [7, 8] e artigos (citados ao longo do texto) e livros de Efeito Hall Quântico [9, 10].

#### A.4.1.1 Hamiltoniano Clássico

O hamiltoniano clássico de um sistema é escrito em termos das energias cinética e potencial, que por são escritas em função dos momentos e posições canônicos (Equação A.33).

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p})^2 + V(\vec{r}) \quad (\text{A.33})$$

Sob efeito de um campo magnético o momento canônico é substituído pelo momento efetivo  $\vec{p} \rightarrow \vec{p} + q\vec{A}$ , que considera o momento canônico e o potencial vetor. Deste modo, a equação A.34 expressa o hamiltoniano escrito em termos do momento efetivo.

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} + q\vec{A})^2 + V(\vec{r}) \quad (\text{A.34})$$

O hamiltoniano é simplificado considerando situações em que o potencial elétrico é nulo e o campo magnético ( $B$ ) é uniforme, constante e aplicado em  $\hat{z}$ . Além disso, utiliza-se a carga elementar  $q = -e$  e considera-se que a massa dos elétrons é a massa efetiva de portadores de carga em cristais,  $m = m^*$ . Com o campo magnético especificado é possível usar o calibre de Landau (equação A.35) para relacionar o campo magnético e com o potencial vetor.

$$\vec{A}_L = (-By, 0, 0) \quad (\text{A.35})$$

A equação A.36 expressa o hamiltoniano em termos do calibre de Landau.

$$H = \frac{1}{2m^*}[(p_x - eBy)^2 + p_y^2] \quad (\text{A.36})$$

Nessa escolha de calibre o hamiltoniano é independente da componente da posição na direção e assim o momento nessa direção é uma constante de movimento. É conveniente realizar uma transformação de calibre (equação A.37) para eliminar essa constante de movimento.

$$\vec{A} = \vec{A}_L + \left(\frac{p_x}{e}, 0, 0\right) \quad (\text{A.37})$$

Com essa transformação de calibre a (equação A.38) expressa o hamiltoniano do sistema apenas em termos da posição e momento na direção  $\hat{y}$ .

$$H = \frac{1}{2m^*} [(eBy)^2 + p_y^2] \quad (\text{A.38})$$

#### A.4.1.2 Hamiltoniano Quântico não relativístico

O hamiltoniano quântico não relativístico (equação A.39) tem a forma do hamiltoniano clássico da equação A.38, mas as variáveis canônicas são substituídas pelos operadores posição e momento.

$$\hat{H} = \frac{1}{m^*} [(eB\hat{y})^2 + \hat{p}_y^2] \quad (\text{A.39})$$

É possível relacionar os operadores posição e momento com os operadores criação e aniquilação, definidos pelas equações A.40 e A.41.

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{y}}{l_b} - i \frac{\hat{p}}{p_b} \right) \quad (\text{A.40})$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{y}}{l_b} + i \frac{\hat{p}}{p_b} \right) \quad (\text{A.41})$$

Onde,

•  $l_b = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$  é o comprimento magnético.

•  $p_b = \sqrt{\hbar eB}$

A equação A.42 expressa o hamiltoniano em termos dos operadores criação e destruição.

$$\hat{H} = \hbar\omega_c \left( \hat{a} \cdot \hat{a}^\dagger + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{A.42})$$

Onde,

•  $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$  é frequência que o elétron descreve uma órbita (frequência ciclotron).

O hamiltoniano da equação A.42 é semelhante ao hamiltoniano do problema de oscilador harmônico quântico, deste modo é possível uma comparação das autoenergias (equação A.43) e os autoestados desses dois hamiltonianos.

$$E_n = \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{A.43})$$

Onde  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

As autoenergias do hamiltoniano quântico não relativístico dependem linearmente do campo magnético e são discretas em números inteiros positivos. Essas energias definem os níveis de Landau, que são numerados de acordo com o número inteiro que define cada energia.

#### A.4.1.3 Hamiltoniano relativístico do grafeno

No cálculo da equação do hamiltoniano do grafeno não foi considerada a aplicação de campo magnético. De maneira análoga ao caso clássico, sob aplicação de campo magnético é necessário substituir o operador momento  $\vec{p} \rightarrow \vec{p} + q\vec{A}$  e também é conveniente realizar a transformação de calibre que elimina a componente  $x$  do momento. Para simplificar os cálculos é considerada apenas a região próxima ao ponto K e deste modo o hamiltoniano é escrito na forma matricial (equação A.30) em termos do novo momento.

$$\hat{H}_{\text{grafeno}}^B = v_F \begin{pmatrix} 0 & -eBy + ip_y \\ -eBy - ip_y & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.44})$$

A matriz A.45 relaciona os operadores momento e posição do hamiltoniano da matriz A.44 com os operadores criação e aniquilação definidos pelas equações A.40 e A.41.

$$\hat{H}_{\text{grafeno}}^B = \hbar\omega \begin{pmatrix} 0 & \hat{a} \\ \hat{a}^\dagger & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.45})$$

Onde,

•  $\omega = \frac{\sqrt{2}v_F}{l_B}$  é a frequência, que não deve ser confundida com a frequência ciclotron, pois férmions de Dirac se comportam como partículas sem massa.

Uma vez que o Hamiltoniano é uma matriz de duas dimensões e composta por dois operadores, seus autoestados são espinores de duas dimensões. Na equação A.46 são calculadas as

autoenergias e autovetores pela equação de autovalores.

$$\hat{H}_{\text{grafeno}}^B \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (\text{A.46})$$

Onde,

- $\Psi_n = \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix}$  são os autovetores compostos pelos autoestados do Hamiltoniano.

Aplicando o hamiltoniano da matriz A.46 na equação de autovalores obtêm-se um sistema de duas equações (equações A.47 e A.48), para cada autoestado do hamiltoniano.

$$\hat{a}^\dagger u_n = \frac{E_n v_n}{\hbar \omega} \quad (\text{A.47})$$

$$\hat{a} v_n = \frac{E_n u_n}{\hbar \omega} \quad (\text{A.48})$$

Relacionando as equações A.47 e A.48 e usando o operador número  $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \cdot \hat{a}$  uma das soluções do sistema é obtida na equação A.49.

$$(\hat{a}^\dagger \cdot \hat{a}) v_n = \left(\frac{E_n}{\hbar \omega}\right)^2 v_n \Rightarrow \hat{n} v_n = \left(\frac{E_n}{\hbar \omega}\right)^2 v_n \quad (\text{A.49})$$

Das relações do problema de oscilador harmônico quântico é derivada a importante relação  $\hat{n} |n\rangle = n |n\rangle$ . Comparando com a equação A.49 é possível afirmar que os autoestados  $v_n$  são autofunções do operador número do problema de oscilador harmônico quântico. Com isso, a equação A.50 expressa um dos autoestados do hamiltoniano.

$$v_n = |n\rangle \quad (\text{A.50})$$

Substituindo a equação A.50 na equação A.48 do sistema de equações é possível determinar que a outra componente do espinor é proporcional à  $\hat{a} |n\rangle$ . Das relações do problema de oscilador harmônico quântico obtêm-se na equação A.51, que é o segundo autoestado do hamiltoniano.

$$u_n \approx |n-1\rangle \quad (\text{A.51})$$

Deste modo, o espinor que caracteriza os autoestados do hamiltoniano relativístico é expresso na matriz A.52 em termos dos autoestados de um oscilador harmônico quântico.

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} |n-1\rangle \\ \pm |n\rangle \end{pmatrix} \quad (\text{A.52})$$

Onde,

- + corresponde à autoenergia positiva.
- – corresponde à autoenergia negativa.
- Se  $n=0$ , então o espinor deve ser reescrito como  $\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ |0\rangle \end{pmatrix}$

As autoenergias associadas ao hamiltoniano relativístico do grafeno (equação A.53) são obtidas relacionando as equações A.49 e A.50 e a relação de autovalores do operador número.

$$E_n = \pm v_F \sqrt{\hbar e B} \sqrt{2n} \quad (\text{A.53})$$

Onde,

- $n$  é um inteiro positivo maior ou igual a zero.

Assim como no caso do hamiltoniano quântico não relativístico as autoenergias do hamiltoniano relativístico do grafeno, definidas pela equação A.53, definem os níveis de Landau.

## A.4.2 Densidade de Estados

Usando a relação entre momento e vetor de onda,  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ , e o hamiltoniano da equação A.39 obtêm-se o hamiltoniano em termos do vetor de onda (equação A.54).

$$H = \frac{1}{2m^*} [(eB)^2 (y - \frac{\hbar k_x}{eB})^2 + p_y^2] \quad (\text{A.54})$$

Essa expressão do hamiltoniano é semelhante ao de um oscilador harmônico com oscilações em torno de um centro diferente de zero. Deste modo, na equação A.55 é possível definir uma coordenada  $y = y_0$  em termos do vetor de onda  $k_x$ .

$$y_0 = \frac{\hbar k_x}{eB} \quad (\text{A.55})$$

Realizando a substituição  $y \rightarrow y - y_0$ , a equação A.56 expressa o hamiltoniano em termos apenas da componente  $y$  da posição e momento, mas deve-se lembrar que nesse hamiltoniano as oscilações são centradas ao redor de  $y = y_0$ , ao invés de  $y = 0$ .

$$H = \frac{1}{2m^*} [(eB\hat{y})^2 + \hat{p}_y^2] \quad (\text{A.56})$$

Uma vez que o momento na direção  $\hat{x}$  é uma constante de movimento, então na equação A.57 os autoestados desse hamiltoniano são separados em uma solução de onda plana e uma solução que depende da posição  $y$ .

$$\psi(x, y) = e^{ik_x x} \phi(y) \quad (\text{A.57})$$

Para calcular a densidade de estados considera-se uma geometria retangular para o material, com comprimento  $L_x$ , largura  $L_y$  e a área definida pelo produto  $A = L_y L_x$ . Duas condições das funções de onda em termos da geometria do material são utilizadas.

i. Na primeira condição, a continuidade da função de onda nas bordas do material define uma quantização para os vetores de onda  $k_x$  (equação A.58).

$$e^{ik_x L_x} = 1 \Rightarrow k_x = \frac{2\pi}{L_x} N \quad (\text{A.58})$$

Onde  $N = 0, 1, 2, 3, \dots$

ii. Na segunda condição, como a função de onda é definida apenas no interior do material, então os valores máximo e mínimo das oscilações em  $y$  devem estar entre 0 e  $L_y$ . Como  $y = y_0$ , usando a equação A.55 e a condição de máximo e mínimo da posição  $y$ , então a equação A.69 relaciona o vetor de onda  $k_x$  com os parâmetros geométricos da posição  $y$ .

$$0 \leq \frac{\hbar k_x}{eB} \leq L_y \quad (\text{A.59})$$

Por fim, a equação A.60, que relaciona a o número de estados, o campo magnético e parâmetros geométricos, é a obtida relacionando-se as equações A.58 e A.59.

$$0 \leq N_B \leq \frac{eBA}{h} \quad (\text{A.60})$$

A densidade de estados (número de estados pela área) em um sistema sob aplicação de campo magnético pode ser escrita em termos do fluxo e do fluxo quântico (equação A.61).

$$n_B = \frac{N_B}{A} = \frac{\Phi}{\phi_0} = \frac{B}{\frac{h}{e}} \quad (\text{A.61})$$

Onde,

- Fluxo magnético:  $\Phi = BA$
- Fluxo Quântico:  $\phi_0 = \frac{h}{e}$

A densidade de estados, assim como as energias dos níveis de Landau, dependem linearmente do campo magnético ( $B$ ). Deste modo, o método mais viável para variar a densidade de estados é com a variação de  $B$ . A equação A.62 relaciona a densidade de elétrons e a densidade de estados, que é chamada de fator de preenchimento (*filling factor*).

$$\nu \equiv \frac{n_e}{n_B} = g_s g_v \frac{\Phi}{\phi_0} \quad (\text{A.62})$$

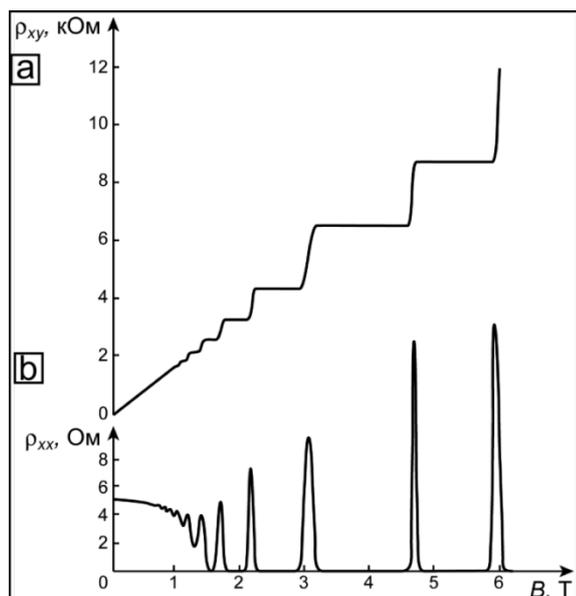
Onde,

- $g_s$  é a degenerescência de spin.
- $g_v$  é a degenerescência de vale.

Deste modo, quando cada nível de Landau esta totalmente preenchido o fator de preenchimento é um número inteiro, que pode ser associado a um nível de Landau específico.

### A.4.3 Estados de bordas

O efeito Hall Quântico inteiro foi descoberto experimentalmente em 1980 por K. v. Klitzing e colaboradores[11]. Eles mostraram que a condutividade em dispositivos com alta mobilidade eletrônica, sob aplicação de altos campos magnéticos, era quantizada em múltiplos inteiros de  $\frac{e^2}{h}$ , que formavam platôs de condutividade. Além disso, mostraram que entre os platôs de condutividade havia a variação da condutividade (Figura 6.4).



**Figura A.4:** a, quantização da resistividade transversal, isto é, entre duas bordas do material, que característica do Efeito Hall Quântico. b, oscilações da resistividade longitudinal, isto é, entre dois pontos da mesma borda do material, que são conhecidas como oscilações de Shubnikov - de Haas.

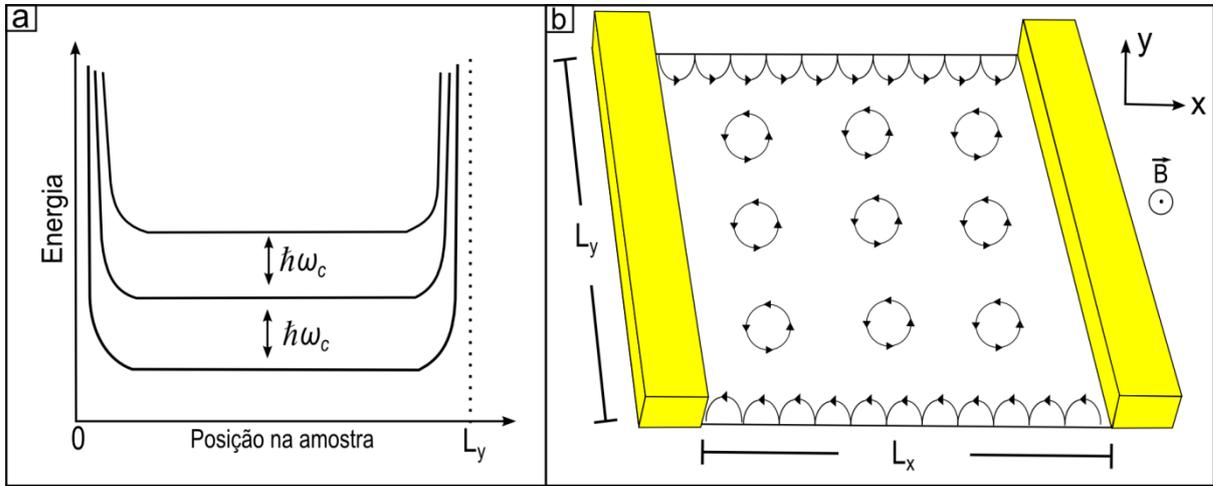
A primeira tentativa para explicar o Efeito Hall Quântico observado experimentalmente foi feita por R. B. Laughlin [12], que propôs um elegante método para mostrar a quantização da condutividade. Neste método os elétrons ficam em uma geometria de Corbinot e sob aplicação de campo magnético há uma mudança na fase da função de onda, associada a uma invariância de calibre, e que leva a uma quantização de  $\frac{e^2}{h}$  na condutância. O método de Laughlin permitiu compreender um pouco sobre a quantização da condutância e introduziu conceitos importantes, como estados estendidos. Contudo, o argumento de Laughlin não expõe um mecanismo responsável pela condução eletrônica. Foi B.I. Halperin quem propôs a condução pelas bordas do material [13], onde um intenso potencial confinante altera as energias de Landau. A condução por canais balísticos nas bordas, sem retro espalhamento, foi proposta por Buttiker [14]. Ele relacionou a quantização da condutância com a equação de Landauer, propondo uma transmitância perfeita pelas bordas do material.

O desenvolvimento teórico apresentado a seguir relaciona essas importantes ideias e segue o desenvolvimento de M. O. Goerbig [15] e J. R. Nikolajsen [16]. Até agora foi tratado o caso ideal em que apenas as energias associadas ao campo magnético estão presentes, isto é, existem apenas os níveis de Landau. Porém, a presença de potenciais confinantes nas bordas e no interior do material (*bulk*) são importantes para a explicação de efeitos quânticos de magneto transporte. Considera-se primeiro o efeito do potencial das bordas na perturbação do sistema. Nas bordas do material existe um potencial confinante muito intenso, mas que decai rapidamente em regiões longe das bordas. Considerando campos suficientemente altos (de

modo ocorra localização torno de  $y = y_0$ ) e considerando que o potencial varia pouco próximo às bordas, então na equação A.62 as energias do sistema são escritas em termos dos níveis de Landau e do potencial confinante.

$$E_n(y_0) = \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2}) + U(y_0) \quad (\text{A.63})$$

A forma das energias em função da posição  $y$  estão esquematizadas na Figura A.5a. Na Figura A.5b é ilustrado o comportamento dos elétrons no *bulk* e nas bordas devido à aplicação de um campo magnético perpendicular ao plano do movimento eletrônico.



**Figura A.5:** a, níveis de Landau distorcidos pela presença de potenciais nas bordas. b, movimento de elétrons no *bulk* e nas bordas do material sob aplicação de um campo magnético perpendicular ao plano de movimento eletrônico.

Uma vez que o movimento é conservado na direção  $\hat{x}$ , a equação A.64 expressa a velocidade dos elétrons em termos das energias em cada nível de Landau.

$$v_x^n \equiv \langle n, k_x | v_x | n, k_x \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(k_x)}{\partial k_x} \quad (\text{A.64})$$

Onde,  $n$  representa o  $n$ -ésimo nível de Landau.

A equação A.65 é a relação entre a velocidade dos elétrons e do potencial confinante, que é obtida com a relação diferencial da equação A.55 (entre  $k_x$  e  $y_0$ ) e com a equação A.64.

$$v_x^n = -\frac{1}{eB} \left. \frac{\partial U(y)}{\partial y} \right|_{y=y_0} \quad (\text{A.65})$$

Da equação A.65 conclui-se que a velocidade eletrônica (que gera a corrente elétrica) é maior em regiões onde a variação do potencial confinante é maior. Devido ao forte potencial

confinante a variação é maior nas bordas do material (Figura A.5a) e por isso a condução da corrente ocorre pelas bordas do material. Devido à direção do campo magnético esse movimento ocorre em sentidos opostos em cada borda. Os elétrons próximos às bordas tentam descrever orbitas circulares, mas com a forte repulsão das bordas são repelidos e iniciam uma nova trajetória circular, originando um “movimento de pulo” apenas em um sentido (Figura A.5b). Os estados de borda são chamados de estados estendidos, pois o momento é conservado na direção direção  $\hat{x}$  e mesmo impurezas próximas das bordas são insuficientes para quebrar essa conservação. Deve-se obter agora uma expressão entre a corrente e da energia do potencial confinante das bordas. A equação A.66 relaciona a densidade de correntes pelas bordas e a velocidade de um elétron.

$$J = \frac{e}{L_x} v_x^n \quad (\text{A.66})$$

A densidade de corrente é a relação entre corrente e área, mas como a corrente ocorre somente pelas bordas, na equação A.67 considera-se apenas a soma sobre os “canais de borda”, isto é, sobre todos os centros de coordenadas  $y_0$  (orbitais disponíveis nas bordas).

$$I_x^n = \sum_{y_0} \frac{e}{L_x} v_x^n = N_{y_0} \frac{e}{L_x} v_x^n \quad (\text{A.67})$$

Onde:

- $N_{y_0}$  são os canais de borda.

Na equação A.68, relacionam-se a densidade de vetores de onda, a condição de periodicidade da rede cristalina e a relação diferencial entre  $y_0$  e  $k_x$  (equação A.55).

$$N_{y_0} = \frac{L_x}{2\pi} \int dk_x = \frac{L_x}{\frac{\hbar}{eB}} \int dy_0 \quad (\text{A.68})$$

Substituindo a equação A.68 em A.67, obtêm-se a equação A.69, que expressa a corrente em termos dos centros de coordenadas de cada orbital.

$$I_x^n = \frac{L_x}{\frac{\hbar}{eB}} \int dy_0 \frac{e}{L_x} v_x^n \quad (\text{A.69})$$

Por fim, substituindo na equação A.69 a expressão de velocidade em termos de energia (equação A.65), obtêm-se a equação A.70, que expressa a corrente em termos da energia potencial de confinamento na borda.

$$I_x^n = -\frac{e}{h} \int dU \quad (\text{A.70})$$

Os contatos elétricos nas extremidades do material causam uma assimetria entre os potenciais químicos em cada borda. Trataremos apenas o caso mais simples, em que é possível definir uma origem de energia  $E_0$  em comum para as duas bordas. A energia dos elétrons fica limitada entre  $E_0 \leq E \leq \mu$  e a corrente em cada borda é calculada pela equação A.70.

- Borda 1:

$$I_1 = -\frac{e}{h} \int_{E_0}^{\mu_1} dU = -\frac{e}{h}(\mu_1 - E_0)$$

- Borda 2:

$$I_2 = -\frac{e}{h} \int_{E_0}^{\mu_2} dU = -\frac{e}{h}(\mu_2 - E_0)$$

Com isso, corrente total no material (equação A.71) expressa a corrente total no material em termos dos potenciais químicos em cada borda.

$$I = I_2 - I_1 = \frac{e}{h}(\mu_1 - \mu_2) \quad (\text{A.71})$$

A relação entre potencial químico e potencial eletroquímico é  $eV = \mu$ , assim pela equação A.72 é obtida a relação entre a corrente total e a tensão entre as bordas (tensão Hall).

$$I_x^n = \frac{e^2}{h}(V_1 - V_2) = \frac{e^2}{h}V_{Hall} \quad (\text{A.72})$$

Dessa equação, conclui-se que a condutância, associada a cada nível de Landau, é quantizada (equação A.73).

$$G_{xy}^n = \frac{e^2}{h} \quad (\text{A.73})$$

Se mais de um nível de Landau está disponível no sistema então a condutância total é obtida somando-se sobre todos os níveis de Landau (equação A.74).

$$G_{xy} = n \frac{e^2}{h} \quad (\text{A.74})$$

Assim, a condutância no material é quantizada em múltiplos inteiros de  $\frac{e^2}{h}$  devido à assimetria entre os potenciais químicos nas bordas. A equação A.74 é comparada com a equação de Landauer-Buttiker de transporte quântico (equação A.75).

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_n T_n \quad (\text{A.75})$$

Com o formalismo de Landauer-Buttiker conclui-se que cada nível de Landau contribui com um canal balístico de perfeita transmitância (sem que ocorra espalhamento).

#### A.4.4 Potenciais de defeitos da rede cristalina e de impurezas

Não é possível explicar a existência de platôs entre duas condutâncias quantizadas usando apenas argumentos relacionados com o potencial confinante das bordas. Para isso é necessário que existam potenciais confinantes no *bulk* [17, 18], gerados por impurezas e defeitos da rede cristalina (Figura 6.6a). Enquanto que os potenciais das bordas geram distorções nos níveis de Landau apenas em regiões próximas das bordas, uma quantidade suficiente de defeitos e impurezas geram distorções nos níveis ao longo de todo o *bulk* (Figura A.6b). Sob efeito desses potenciais as energias de Landau deixam de ser discretas e passam a ser bandas de energias, onde o centro das bandas corresponde às energias de Landau e as bordas das bandas correspondem as energias dos potenciais das impurezas e defeitos (Figura A.6c, A.6d, e A.6e).

Ao contrário do que ocorre nas bordas do material, o potencial não é distribuído uniformemente ao longo do *bulk* e é mais intenso próximo das impurezas. Se a quantidade de defeitos e impurezas for suficientemente pequena, a distância entre as impurezas for suficientemente grande e o campo magnético aplicado for baixo, então se criam ilhas de estados ao redor das impurezas e regiões entre as impurezas onde não há estados acessíveis (Figura A.7a). Com isso os elétrons que são inseridos pelos contatos elétricos ocupam esses estados de ilha e ficam confinados ao redor das impurezas. Deste modo esses estados de ilha são chamados de estados localizados. Nessas condições o *bulk* está num estado isolante, uma vez que os elétrons não conseguem passar de uma ilha a outra, ou seja, não há condução eletrônica pelo *bulk*.

Aumentando o campo magnético é possível variar a energia do potencial das impurezas e com isso enquanto a energia de Fermi é variada, os estados localizados mais afastados do centro de cada impureza vão sendo ocupados pelos elétrons. Com as condições energéticas corretas os potenciais das impurezas se unem, isto é, há uma sobreposição (*overlap*) dos estados de cada impureza e criam-se canais de condução pelo *bulk* (Figura A.7b). Nessa situação o *bulk* fica no estado condutivo, pois há criação de estados entre as “ilhas” de potencial e os elétrons podem mover-se ao pelo *bulk*. O *bulk* fica no estado condutivo quando a energia de Fermi está localizada na centro da banda (próxima às energias de Landau) e o *bulk* fica no estado isolante quando a energia de Fermi está próxima às bordas da banda ou no *gap* entre as bandas.

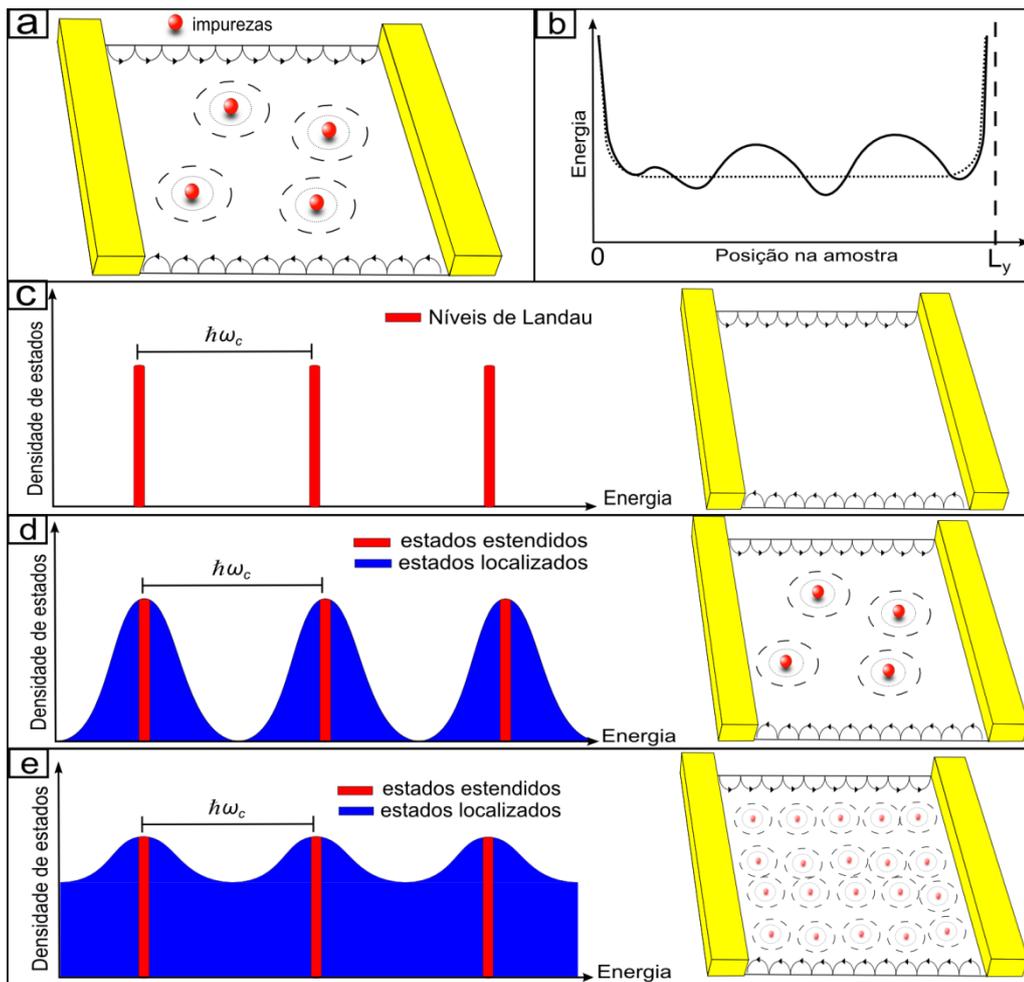


Figura A.6: a, impurezas no *bulk* do material. b, deformação nas energias de Landau ao longo do *bulk* devido à presença dos potenciais das impurezas. c, níveis de Landau em condições ideais, onde não há presença de impurezas no *bulk*. d, impurezas no *bulk* e a densidade de estados em função das bandas de energia formadas por impurezas. e, grande quantidade de impurezas no *bulk*, criando superposições de estados nas densidade de estados em função das bandas de energia formadas por impurezas.

#### A.4.5 Oscilações de Shubnikov - de Haas

A criação de estados condutivos pelo *bulk* possibilita que os elétrons das bordas possam ser espalhados. Quando isso ocorre há uma diminuição da condutância entre dois pontos da borda, ou seja, há um aumento da resistividade, que é a origem das oscilações de Shubnikov-de Haas (SdH). A resistividade atinge seu máximo quando a energia de Fermi se encontra no centro da banda ou seja, quando é igual à energia do nível de Landau. Ela volta a ser nula quando a energia de Fermi se encontra no final da banda e permanece inalterada até que a energia de Fermi alcance a outra banda de energia.

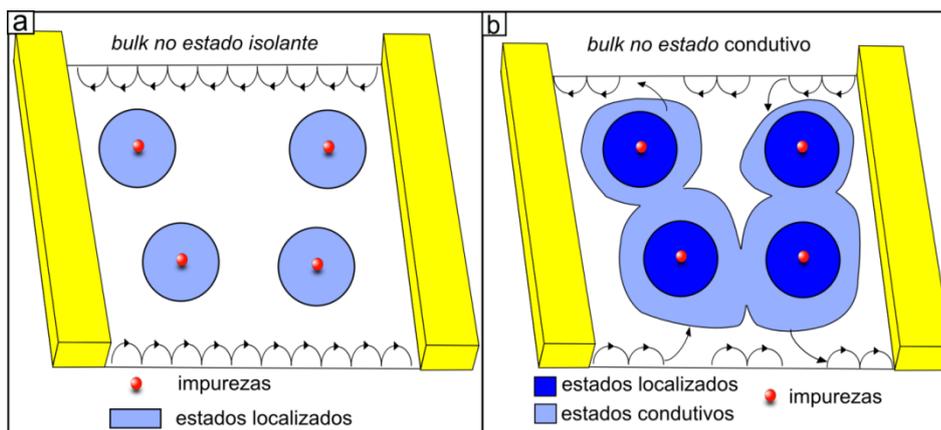
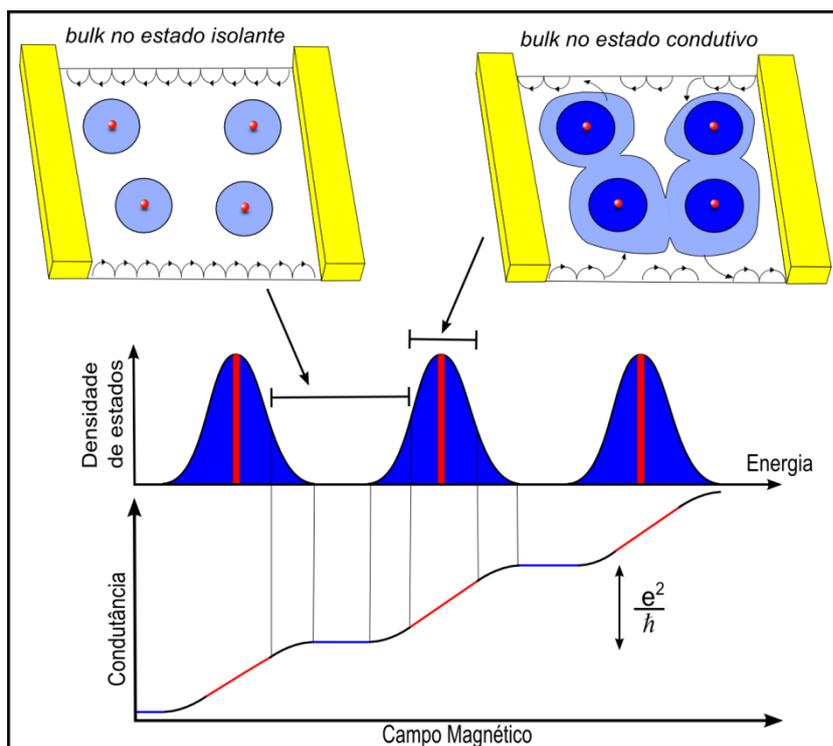


Figura A.7: a, potenciais localizados ao redor de impurezas, deixando o *bulk* no estado isolante. b, potenciais de impurezas distribuídos no *bulk*, deixando o *bulk* no estado condutivo.

#### A.4.6 Efeito Hall Quântico Inteiro

Enquanto que as oscilações de Shubnikov-de Haas ocorrem devido a uma variação de condutância (ou resistência) entre dois pontos de uma borda do material, o efeito Hall Quântico Inteiro é caracterizado pela existência de platôs de condutância (ou condutividade) e por mudanças entre os platôs para determinados campos magnéticos. Os platôs de condutância estão associados aos estados de borda (canais balísticos de condução pelas bordas do material) e relacionam-se com a diferença de potencial entre as bordas do material. Entre os platôs há variações de condutância que surgem quando o *bulk* do material está no estado condutivo. O efeito Hall Quântico Inteiro pode ser compreendido analisando a Figura A.8. No *gap* e nas bordas das bandas o *bulk* ainda está no estado isolante e não há variação apreciável da condutividade entre as bordas. Nos estados próximos ao centro das bandas o *bulk* fica condutivo e os elétrons começam a ser espalhados entre as bordas, devido aos estados sobrepostos das impurezas. Com isso a condutividade começa a variar até que a energia de Fermi atinja o final da banda, que é quando o *bulk* novamente fica no estado isolante. Com isso, a condutividade para de variar, mas ficar estável em um platô, pois a energia de Landau deu origem a um estado balístico nas bordas.



**Figura A.8:** representação do Efeito Hall Quântico em termos dos estados isolante e condutivo do *bulk*. A variação entre dois platôs da condutância ocorre nos estados próximos aos centros das bandas. Próximo ao final das bandas a condutância começa a variar menos e no *gap* entre elas a condutância deixa de variar e ficar fixa em um platô. O platô mantém seu valor fixo de condutância devido à existência de canais balísticos nas bordas do material, que são criados quando o centro das bandas são ocupados.

# Apêndice B

## MÉTODOS DE LIMPEZA

---

---

### B.1 Processo de limpeza com reagentes químicos

A limpeza com reagentes químicos é a mais simples dentre todas as técnicas de limpeza e é utilizada em diversas etapas da construção do dispositivo. Esse processo tem a vantagem de ser um processo rápido e capaz de eliminar resíduos grandes das amostras. A primeira parte do processo consiste em segurar a amostra com uma pinça, com ponta macia e resistente aos reagentes químicos, e mergulha-la em um béquer que contém acetona. Em seguida balança-se por 2 minutos a amostra no béquer, sempre a mantendo mergulhada. O processo remove mais resíduos se o béquer for colocado em um equipamento de ultrassom. Em seguida a amostra é retirada do béquer com acetona e colocada em um béquer com álcool isopropílico (ISO), onde balança-se a amostra por 30 segundos. Retira-se a amostra do béquer com ISO e utiliza-se um jato com gás nitrogênio ( $N_2$ ) para remover o ISO da superfície da amostra. Um dos cuidados a serem tomados é o de não deixar os reagentes secarem sobre a amostra, pois seus resíduos são de difícil remoção. Esse processo químico de limpeza remove muitos resíduos polares devido à interação com a acetona, que também é polar. Contudo o processo não é eficiente para remoção de resíduos apolares e muitas vezes sobram pequenos resíduos sobre a superfície da amostra. Para completar a limpeza normalmente são utilizados outros processos de limpeza como tratamento térmico com gases argônio (Ar) e hidrogênio ( $H_2$ ), com plasma de  $O_2$  ou com ácido acético. Esses três processos são igualmente eficientes na limpeza da superfície do  $SiO_2$ .

## B.2 Tratamento térmico em altas temperaturas com os gases argônio (Ar) e hidrogênio (H<sub>2</sub>)

O processo de limpeza com tratamento térmico em atmosfera de Ar/H<sub>2</sub> consiste em elevar a temperatura do H<sub>2</sub> de modo a ionizá-lo. Os íons tendem a reagir com qualquer composto que esteja no ambiente e possui energia suficiente para quebrar diversas ligações químicas, eliminando vários resíduos da amostra. A preparação do aparato consiste em colocar a amostra dentro de um tubo de quartzo, que suporta altas temperaturas, e em seguida o tubo é conectado na linha de gases. Em seguida ele é inserido no forno, que controla a temperatura no interior do tubo. A amostra fica exposta a uma atmosfera de Ar/H<sub>2</sub>, com fluxo de gases passando pelo tubo na proporção de aproximadamente 1/2,5 (normalmente usa-se 300 sccm Ar e 700 sccm de H<sub>2</sub>). A função do gás argônio no processo é manter uma atmosfera inerte e impedir a violenta reação entre o oxigênio e o H<sub>2</sub>. A temperatura do tubo é elevada a 350°C, suficiente para ionizar o H<sub>2</sub>, e é mantida por aproximadamente 4 horas. A energia dos íons não é suficiente para quebrar as ligações do grafeno e do hBN. O tratamento térmico com Ar/H<sub>2</sub> é o segundo processo mais utilizado na produção dos dispositivos. É utilizado para limpar as superfícies do grafeno e dos substratos atômica e planamente após a esfoliação, após o processo de transferência e também é utilizado para limpar a superfície do grafeno após as etapas de litografia. Contudo, por razões econômicas, não é utilizado para limpeza da superfície do substrato de base SiO<sub>2</sub>.

## B.3 Processo de limpeza com plasma de oxigênio

O processo de limpeza com plasma de oxigênio (O<sub>2</sub>) é o mais eficiente para limpeza de superfícies. Porém por ser altamente corrosivo é utilizado apenas para limpeza da superfície do substrato de base SiO<sub>2</sub>. Antes de iniciar o processo o substrato é inserido no equipamento de plasma, que contém uma câmara de alto vácuo e expõe o substrato a uma atmosfera de oxigênio (O<sub>2</sub>). No processo o gás O<sub>2</sub> é ionizado por radiação (normalmente micro ondas) e os íons de oxigênio atingem o estado de plasma. Com a aplicação de um forte campo elétrico entre a base do equipamento e o plasma de oxigênio, os íons são acelerados em direção à superfície do substrato. Acontecem então dois processos de reação, um iônico e outro mecânico. Na reação iônica os íons de oxigênio reagem com compostos orgânicos e não orgânicos no substrato, quebrando ligações químicas dos compostos. Além da reação iônica há colisões mecânicas dos íons, que são acelerados pelo campo elétrico, com a superfície do substrato. Além de eliminar resíduos esses fortes processos de reação são capazes de corroer a superfície do SiO<sub>2</sub>. Assim, para evitar danos grandes a essa superfície a potência do campo elétrico e a quantidade de

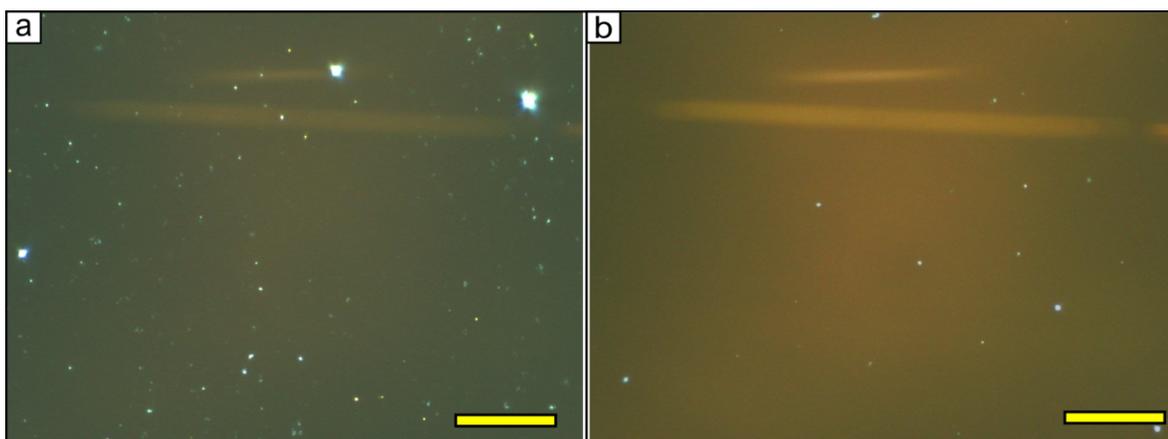
oxigênio na câmara são configurados para serem baixos, mas suficientes para o processo ser eficiente.

## B.4 Limpeza utilizando ácido acético

Nesse processo o substrato de base  $\text{SiO}_2$  é mergulhado em um béquer contendo ácido acético e em seguida é colocado em um equipamento de ultrassom, onde fica por aproximadamente 2 min. Após isso o substrato é retirado do ácido acético e enxaguado com água deionizada (DI). Por fim a água DI é removida da superfície do substrato com o gás  $\text{N}_2$ . É importante lembrar que nessa etapa também é necessário um cuidado para não deixar os reagentes secarem sobre a superfície do substrato e deve-se tomar bastante cuidado com a manipulação do ácido acético, pois ele é corrosivo. Deve-se ressaltar que nenhum dispositivo foi testado com medidas elétricas após esse processo de limpeza de substrato. Deste modo não foi possível determinar influências do ácido acético sobre a superfície do  $\text{SiO}_2$ , que poderiam gerar possíveis alterações nas propriedades de transporte eletrônico do grafeno.

## B.5 Caracterização dos processos de limpeza da superfície do $\text{SiO}_2$

A caracterização dos processos de limpeza do substrato de base  $\text{SiO}_2$  é feita com a técnica de microscopia óptica no modo de campo escuro (*Dark Field*) e com o AFM no modo semi-contato. Essas caracterizações são realizadas apenas algumas vezes, onde se testam as receitas de limpeza. A melhor receita de limpeza é utilizada como padrão nos demais substratos de base e para manter a qualidade da produção de amostras de tempos em tempos a receita é caracterizada novamente. A caracterização inicial é feita com a técnica de campo escuro, que consiste em analisar a luz difratada, por resíduos na superfície do substrato, e que é coletada por um detector. Os flocos mapeados de substratos atômica e planos possuem em média  $20 \mu\text{m}$  de comprimento, assim nesta etapa de caracterização as superfícies consideradas limpas são as que possuem espaçamento entre resíduos maior do que  $20 \mu\text{m}$  (Figura B.1).



**Figura B.1:** a, substrato de base  $\text{SiO}_2$  após limpeza com reagentes químicos. Os pontos claros são resíduos sobre a superfície do substrato. b, substrato de base  $\text{SiO}_2$  após limpeza com o plasma de  $\text{O}_2$ . Escalas:  $20\mu\text{m}$ .

Devido à limitação de resolução ótica, em que apenas objetos maiores que 200 nm são observáveis à luz visível, não é se observam resíduos pequenos (até a ordem de dezenas de nanômetros). Assim é necessário a caracterização com AFM para avaliar a presença de pequenos resíduos na superfície do  $\text{SiO}_2$ . São escolhidas algumas regiões sobre a superfície do substrato de base e feitas imagens de topografia e fase em áreas de  $20\mu\text{m}^2$ . Os substratos considerados limpos apresentam poucos resíduos nas regiões analisadas.

## B.6 Limpeza com AFM no modo de operação contato

Nesse procedimento de limpeza a sonda do AFM, no modo de operação contato, é utilizada para remover resíduos da superfície do dispositivo [19, 20]. Essa técnica de limpeza consiste em realizar varreduras da sonda sobre a amostra com uma força aplicada de baixa intensidade. Durante cada varredura os resíduos encostam na ponta da sonda e são arrastados para fora da superfície do grafeno. Esta técnica é eficiente, contudo há o risco de danificar o dispositivo durante as varreduras. Deste modo, ela é utilizada quando as demais técnicas não são capazes de remover os resíduos no dispositivo.

## B.7 *Annealing* de corrente elétrica

A técnica de *annealing* de corrente elétrica é bastante conhecida e utilizada para remoção de resíduos de dispositivos de grafeno. A técnica se baseia na passagem de altas correntes e com a dissipação de calor os resíduos são eliminados da superfície do dispositivos [21]. Não

há uma receita padrão para a limpeza com esse modo de contato, mas segue-se a regra de que a corrente máxima que deve passar pelo grafeno é de  $0,5 \text{ mA}/\mu\text{m}$  a  $1 \text{ mA}/\mu\text{m}$ . Alguns grupos elevam lentamente a corrente até que ocorra uma saturação e quando isso ocorre, a corrente é diminuída para zero [22]. Outros grupos deixam a corrente passando pelo dispositivo no valor máximo e depois de algumas horas a reduzem para zero [23, 24]. A técnica de *annealing* de corrente pode danificar os contatos elétricos e o dispositivo de grafeno. Por isso, o processo é realizado em baixas temperaturas,  $T < 4 \text{ K}$ , e assim como a limpeza com o modo de operação contato do AFM, é utilizado apenas se os demais métodos não forem eficientes para a limpeza do dispositivo.

# Apêndice C

## TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

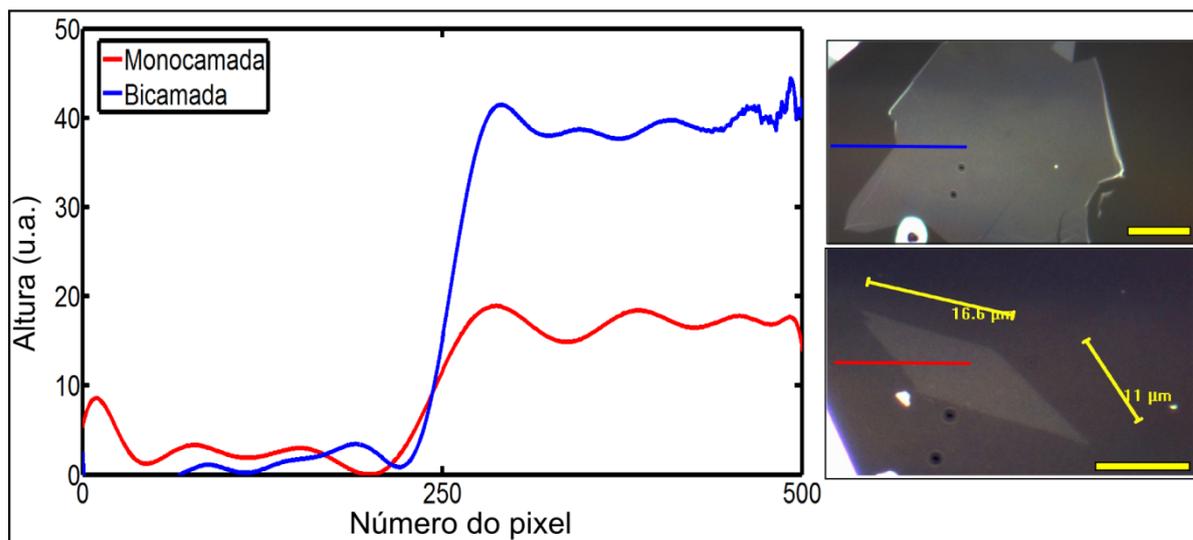
---

---

### C.1 Microscopia ótica

Utiliza-se a técnica de microscopia ótica para caracterizar inicialmente a superfície dos substratos e do grafeno, sendo possível a observação de defeitos e resíduos grandes nas superfícies. Sobre a membrana e sobre o  $\text{SiO}_2$  (de 285 nm de espessura) o grafeno é visível ao olho humano, quando observado por um microscópio ótico, contudo é mais fácil de enxergá-lo usando imagens geradas por uma CCD. Com imagens geradas pela CCD, acoplada ao equipamento, é possível alterar as cores das imagens, o que permite melhorar o contraste ótico entre floco e substrato, facilitando o mapeamento das amostras [25].

Com programas de tratamento de imagens, como o *InkScape*, *Gimp* e *ImageJ*, é possível estimar a quantidade de camadas do grafeno, o que permite uma redução no tempo de caracterização de amostras. Basicamente a técnica envolve a análise da cor dos pixels de uma imagem, em que se utilizam combinações das cores azul, verde e vermelha na escala entre 0 e 255 para gerar cada pixel. A imagem gerada pela CCD, que normalmente é a imagem da lente de maior aumento, é editada no programa de edição de imagens, onde é traçada uma linha que passa uma parte pelo substrato e uma parte pelo grafeno. Dessa linha é feito um histograma, isso é, são obtidos os pixels da linha e seus valores de cores. Em seguida, o programa, ao gerar um histograma, converte as cores para uma escala de cinza, isso é, atribui valores entre 0 e 255 para cada pixel, onde o valor 0 é atribuído para a cor preta e o valor 255 para a cor branca. Cada tonalidade de cor é convertida em altura (na escala de 0 a 255) e com o número do pixel (posição na linha) é feito um gráfico de altura vs número do pixel (Figura C.1). Para que a técnica funcione na caracterização várias amostras deve-se manter as mesmas condições de luminosidade, configurações de contraste e de cores da CCD.



**Figura C.1: Histograma de alturas para grafeno monocamada e bicamada sobre a membrana. Escala 10μm.**

Para associar a altura, no gráfico de alturas vs número do pixel, com o número de camadas do grafeno, algumas amostras (de monocamada, bicamada e tricamada) são caracterizadas com espectroscopia Raman. As configurações de cores e contrastes do mapeamento dessas amostras de teste tornam-se padrão em mapeamentos de outras amostras.

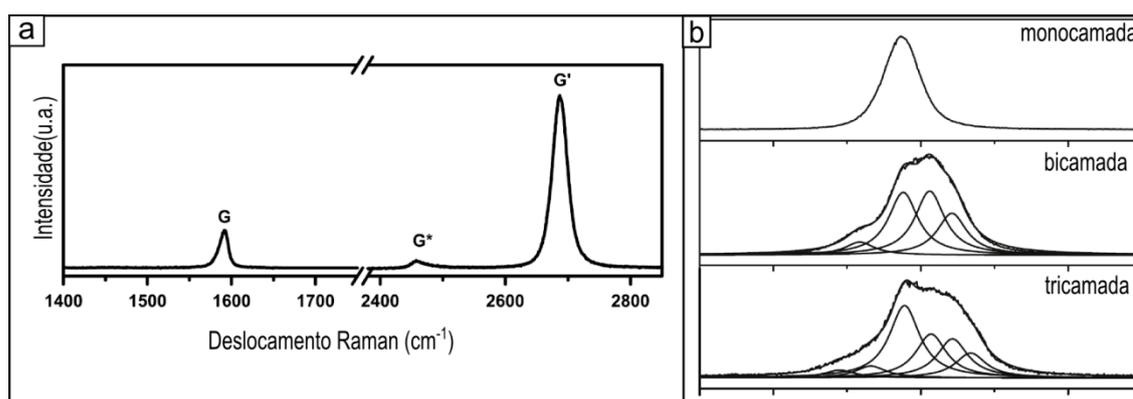
## C.2 Espectroscopia Raman

Uma das propriedades dos cristais é a vibração da rede cristalina e associados a essas vibrações estão os modos normais de vibração dos átomos do cristal. Do ponto de vista da mecânica quântica o entendimento deste tipo de problemas é facilitado se for associado a cada modo de vibração uma partícula virtual, chamada de fônon [4]. A base da técnica de espectroscopia Raman consiste estudar a interação da radiação luminosa com os modos de vibração (fônons) da rede cristalina. A técnica baseada em espectroscopia Raman é a mais confiável para se determinar a quantidade de camadas do grafeno, assim é conveniente uma descrição detalhada desta técnica para estudos envolvendo grafeno. A discussão a seguir baseou-se nas discussões e resultados propostos por L.M. Malard et al [26].

Na célula unitária do grafeno existem dois átomos, um por rede, deste modo há seis modos de vibrações diferentes (uma vibração em cada direção por átomo). Três destas vibrações são ao longo do plano da rede e as outras três para fora do plano cristalino. Os modos acústicos de vibração são aqueles em que os átomos vibram no mesmo sentido e os modos óticos são aqueles em que vibram em sentidos opostos.

No processo de espalhamento Raman um feixe de luz monocromático incide sobre o grafeno e com isso excita os elétrons da rede, criando pares elétron-buraco. Dependendo da energia o elétron excitado cria ou destrói os fônons da rede e nesse processo muda seu estado eletrônico, o que constitui um processo de espalhamento. Ao retornar para o estado fundamental o elétron emite um fóton, cuja energia vai depender do processo de espalhamento sofrido. Deste modo é possível associar ao espalhamento uma grandeza chamada de deslocamento Raman, que é caracterizado pela diferença entre os comprimentos de onda incidentes e emitidos. Com isso é feito um gráfico do deslocamento Raman vs frequência, que é utilizado para caracterizar o espalhamento eletrônico.

Para caracterização de camadas do grafeno os principais deslocamentos estudados são aqueles associados às bandas G (que aparece em aprox.  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) e a G' (que aparece em aprox.  $2680\text{ cm}^{-1}$ ), ambos quando o grafeno não possui dopagem ou esticamento da rede cristalina. Deve-se destacar que a banda G' também é chamada de banda 2D e que os valores definidos de deslocamento Raman desta banda dependem da energia de onda incidente. No comportamento dispersivo associado à banda G o elétron sofre um espalhamento intravale, processo que ocorre no ponto de alta simetria  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin. No caso da banda G' o elétron sofre dois espalhamentos, um espalhamento intervalle (entre as bandas dos vales dos pontos K e K') e um intravale, que ocorre próximo ao ponto de alta simetria K primeira zona de Brillouin. Para caracterização de uma monocamada de grafeno é necessário conhecer a relação entre as alturas dos picos associados às bandas G e G' e a largura do pico da banda G' (Figura C.2a).



**Figura C.2:** a, Espectro Raman de uma monocamada de grafeno. b, Banda G' de acordo com a quantidade de camadas de grafeno[26].

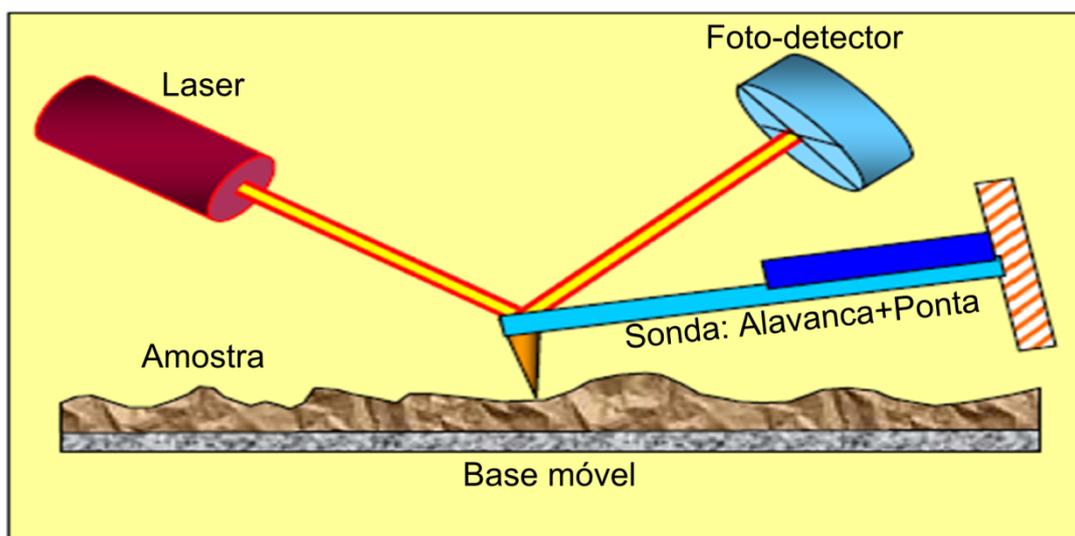
Seguindo os trabalhos de L.M. Malard et al [26], neste trabalho utilizou-se o comprimento de onda incidente de energia 2,41 eV, obtendo para banda G' uma largura de meia onda de  $24\text{ cm}^{-1}$  e altura da banda G' aproximadamente 4 vezes maior que a banda G. Para diferenciar a quantidade de camadas, utiliza-se o formato da banda G'. A Figura C.2b é um exemplo do

formato da banda G' para monocamada, bicamada e tricamada do grafeno no comprimento de onda incidente de energia 2,41 eV.

### C.3 Microscopia de varredura por sonda

As caracterizações com técnicas óticas são eficientes quando usadas para mapeamento de amostras, caracterização do tamanho de flocos, determinação da quantidade de camadas de grafeno e presença de defeitos e resíduos grandes em superfícies. Contudo, a microscopia óptica é limitada à observação de objetos maiores que 200 nm e, com isso, é impossível analisar regiões com pequenos defeitos e resíduos nas amostras. Além disso, não é possível extrair informações de rugosidade da superfície dos substratos com essa técnica. Com a técnica de espectroscopia Raman é possível estabelecer a presença de defeitos na rede cristalina, porém não é possível localizar a posição dos defeitos [27]. Para um estudo mais preciso da superfície das amostras é necessário o uso de outras técnicas, sendo que nesse trabalho utilizou-se técnicas baseadas em Microscopia de Varredura por Sonda (MVS) com o equipamento SolverPro da NT-MDT. Na MVS uma alavanca, com uma ponta fina na extremidade, entra em contato com a amostra e informações da interação sonda-amostra indicam diversas propriedades da amostra [28].

Existem muitas técnicas de MVS, que variam de acordo com a amostra estudada e a interação entre sonda e a amostra. A técnica utilizada neste trabalho foi a de Microscopia de Força Atômica (do inglês AFM – *Atomic Force Microscopy*). Desta técnica, dois modos de operação foram utilizados: o modo semicontato (em inglês conhecido como modo *tapping*) e o modo de operação contato. Em ambos os casos o aparato experimental é montado de maneira semelhante [29]. A sonda, que é composta por uma alavanca e uma ponta bem fina, é colocada em contato com a amostra. Para determinar a posição da sonda, na medida em que interage com a amostra, uma luz, gerada por um laser, incide sobre a extremidade da sonda (que possui a ponta) e a luz refletida é coletada por um fotodetector (Figura C.3).



**Figura C.3: Esquematização do funcionamento da Microscopia de Varredura pro Sonda[6].**

A posição da luz refletida é importante ao longo das medidas, então deve-se ajustar uma posição inicial. Para isso, enquanto a sonda ainda não está interagindo com a amostra, normalmente posiciona-se o laser refletido no centro do fotodetector. Durante a operação, o movimento da amostra, nas direções  $xyz$ , é realizado pela base, na qual esta apoiada, que é constituída por um piezoelétrico. A base da alavanca permanece fixa, contudo dependendo do modo de operação e durante a interação sonda-amostra a parte da alavanca com a ponta fica em movimento.

O modo de operação semicontato é utilizado com mais frequência para imagens de topografia e de contraste de fase, pois preserva a sonda por mais tempo e tem menor risco de danificar as amostras. Nesse modo de operação a sonda oscila com grande amplitude e fica distante da amostra na maior parte do tempo. Os poucos momentos de interação sonda-amostra são suficientes para que sejam coletadas as informações necessárias da superfície da amostra. Durante a interação as forças atuantes são do tipo dipolo-dipolo, forças de van de Waals, entre outras, que variam entre repulsão ou atração. As informações de topografia são analisadas de acordo com a mudança na amplitude de oscilação da sonda e são importantes para determinar alturas nas amostras. As imagens de mudança de fase são analisadas de acordo com a variação da fase da oscilação da sonda e é importante para definir diferentes materiais sobre a superfície da amostra.

No modo de operação contato é aplicada uma força constante sobre a base da sonda, com magnitude controlada pelo operador, de modo que fique em contato com a amostra. Esse modo de operação é utilizado para imagens de topografia e normalmente é mais confiável que o modo de operação semicontato. Esse modo de operação também é utilizado para procedimentos de limpeza da superfície das amostras. A formação de imagens em ambos os casos é feita em forma

de uma matriz, na qual cada ponto da matriz (pixel da imagem) consiste em uma interação da sonda com a amostra. Quanto maior a quantidade de pontos na matriz mais precisa é a informação contida na imagem, porém o tempo de aquisição das imagens também é maior. As informações alocadas nas matrizes são analisadas com programas específicos de tratamento de arquivos de AFM, como o *NOVA* e o *Gwyddion*.

Para formação de imagens de topografia, nas quais são extraídas alturas, são alocados em cada ponto da matriz as deflexões do laser em relação à posição inicial. É possível utilizar também a variação da amplitude de oscilação da sonda, se o modo de operação for o semi contato. O processo de interpretação de alturas, para imagens de topografia, é semelhante à análise em microscopia óptica, na qual um pixel mais claro indica uma altura maior e um pixel mais escuro uma altura menor. Por exemplo, um buraco na superfície da amostra faria a sonda descer pelo buraco, aumentando a amplitude de oscilação e um resíduo impediria a sonda de descer até a superfície, diminuindo a amplitude de oscilação da sonda.

Na formação de imagens de contraste de fase, são alocadas as diferenças de fase das oscilações da sonda. Durante a interação sonda-amostra há um acoplamento e trocas de energias entre a sonda e os materiais que compõe a amostra. Como cada material interage de uma maneira específica com a sonda, então a imagem de contraste de fase é diferente para cada material. Por exemplo, uma superfície uniforme não altera o tempo de oscilação (deixando a fase inalterada), mas por outro lado um resíduo na superfície que gruda na ponta aumenta o tempo de oscilação da sonda (que aumenta fase da oscilação).

Uma informação importante em dispositivos baseados em grafeno é a da rugosidade da superfície, onde normalmente analisa-se a rugosidade média quadrática. Primeiro calculam-se as alturas de todos os pontos de uma imagem de topografia, em seguida é feita uma média aritmética entre as alturas e por fim a altura de cada ponto é subtraída da média de alturas. Superfícies atômica e planas possuem rugosidade média quadrática entre 0,09 nm e 0,3 nm. Nas Figura C.4a, b e c estão ilustradas imagens de topografia da superfície do SiO<sub>2</sub>, hBN e do talco, respectivamente. Na Figura C.4d está ilustrado um histograma de alturas destes substratos.

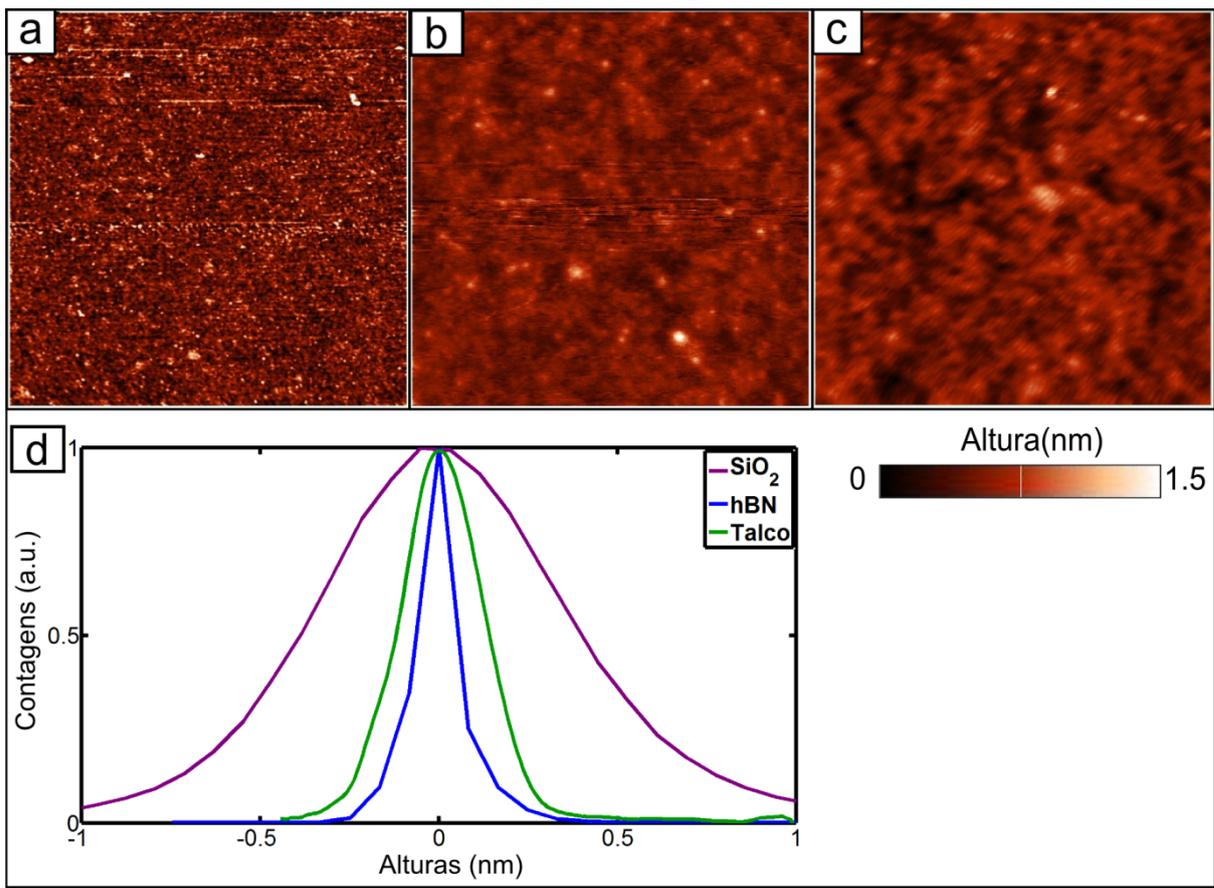


Figura C.4: a, b e c, imagens de topografia das superfícies do Si/SiO<sub>2</sub>, hBN e talco, respectivamente. d, histogramas de alturas das imagens a,b e c.

# Apêndice D

## GEOMETRIA DOS DISPOSITIVOS

---

---

### D.1 Geometria de 2 contatos

Dispositivos com geometria de 2 contatos possuem a vantagem de serem simples de construir e fáceis de medir eletricamente (Figura D.1a).

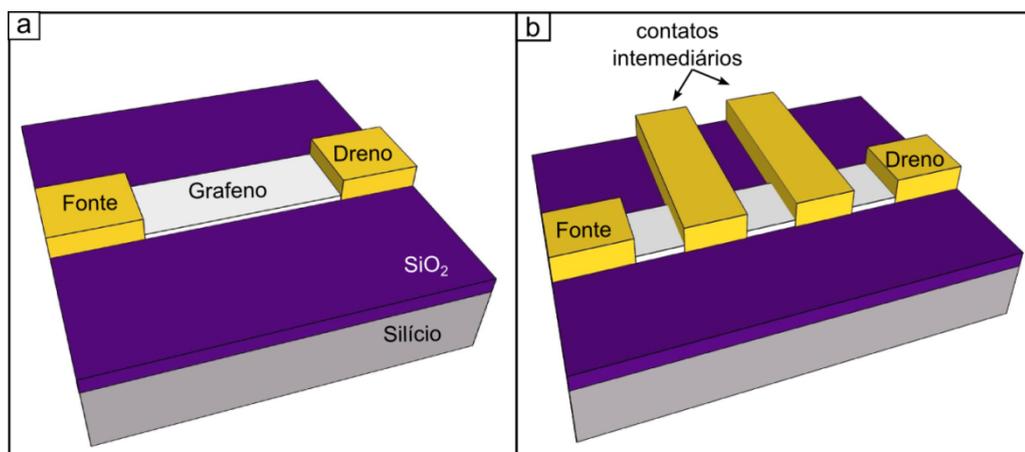


Figura D.1: a, dispositivo em geometria de dois contatos. b, dispositivo em geometria de 4 contatos.

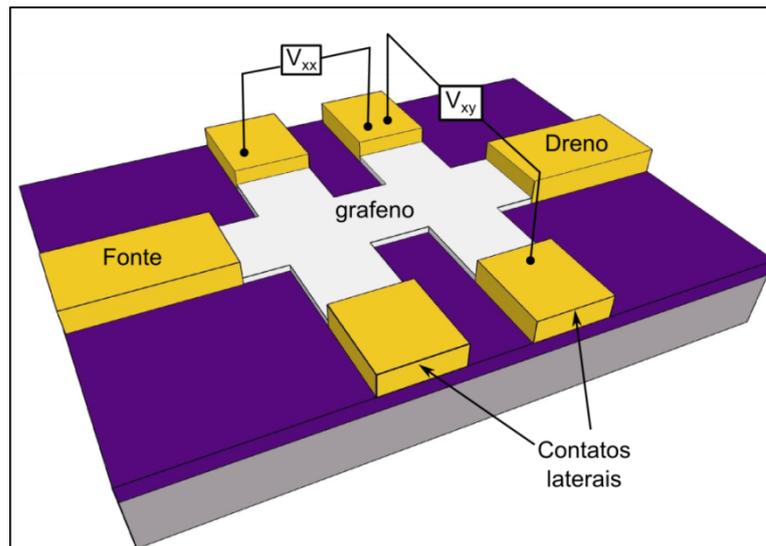
Nessa geometria um dos contatos é nomeado como fonte (por onde se injeta a corrente) e o outro de dreno (por onde se coleta a corrente). As desvantagens dessa geometria incluem a impossibilidade de medir simultaneamente a resistência longitudinal e a resistência transversal em medidas de magneto transporte. Além disso, não é possível extrair das medidas a resistência de contato e a assimetria do transporte eletrônico por elétrons e buracos.

## D.2 Geometria de 4 contatos

Um formato de dispositivo que permite a eliminação da resistência de contato é a geometria de 4 contatos. Nessa geometria existem os contatos de fonte e dreno e dois contatos intermediários, que passam sobre o grafeno (Figura D.1b). Com 4 contatos é possível medir independentemente a corrente entre a fonte e dreno e a tensão (que é convertida para resistência) entre os contatos intermediários. Com isso é medida corretamente a resistência do grafeno nas medidas de transporte eletrônico. Há algumas desvantagens em medidas elétricas na geometria de 4 contatos. A primeira é o tamanho do dispositivo, maior que a geometria de 2 contatos, que limita as amostras em que é possível construir esse tipo de geometria. A segunda desvantagem é que os contatos elétricos sobre o grafeno criam uma dopagem tipo-p localmente e criam uma assimetria na medida de transporte eletrônico por elétrons e por buracos. Nessa geometria também não é possível medir simultaneamente a resistência longitudinal e a resistência transversal no Efeito Hall Quântico.

## D.3 Geometria de barra Hall

A geometria de barra Hall, em que é possível medir simultaneamente 5 contatos, é a mais conveniente para várias medidas elétricas em grafeno. Nessa geometria existem os contatos de fonte e dreno e 4 contatos laterais (Figura D.2).



**Figura D.2:** geometria de barra Hall, com 6 contatos, em que 2 são a fonte e do dreno e 4 são contatos laterais.

Uma das vantagens da barra Hall é a de que nenhum contato elétrico passa sobre os canais de condução do grafeno, isto é, nas regiões onde o transporte eletrônico é relevante. Deste

modo, não é observada assimetria nas medidas de transporte eletrônico dominado por buracos e por elétrons. Outra vantagem é a de que nesse tipo de geometria, assim como na geometria de 4 contatos, é possível medir a resistência real do dispositivo, isto é, é possível eliminar a resistência de contatos da medida. Além disso, a principal vantagem (que origina seu nome) é a possibilidade de realizar medidas do Efeito Hall Quântico com precisão. Com os contatos laterais em cada borda são realizadas medidas simultâneas da tensão longitudinal ( $V_{xx}$ ), da qual se obtêm a resistência longitudinal, e da tensão Hall ( $V_{xy}$ ), da qual obtêm-se a resistência ou condutância entre as bordas. A desvantagem em usar esse tipo de dispositivo é o tamanho, pois necessita de grandes regiões de grafeno atômica e planamente.

# Apêndice E

## METODOLOGIA DE MEDIDAS ELÉTRICAS

---

---

### E.1 Teste de fuga

Antes das medidas elétricas é necessário assegurar a estabilidade do dispositivo (usado como capacitor). O teste realizado é chamado de teste de fuga e mede se há passagem de corrente pelo  $\text{SiO}_2$  enquanto é variada a tensão de gate. Na montagem dos equipamentos conecta-se o *backgate* a uma fonte de tensão e liga-se um dos contatos a um amperímetro (Figura E.1).

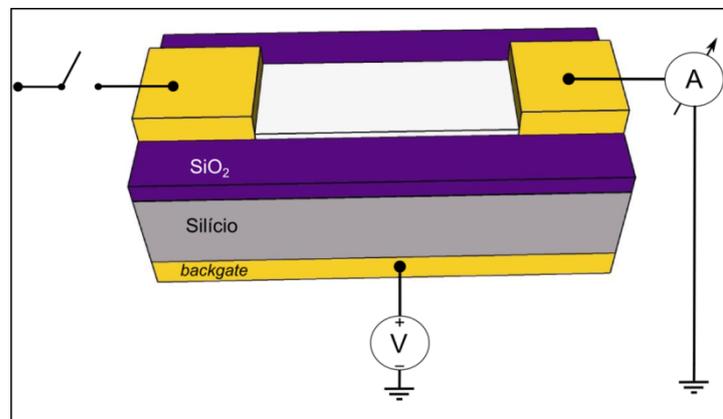
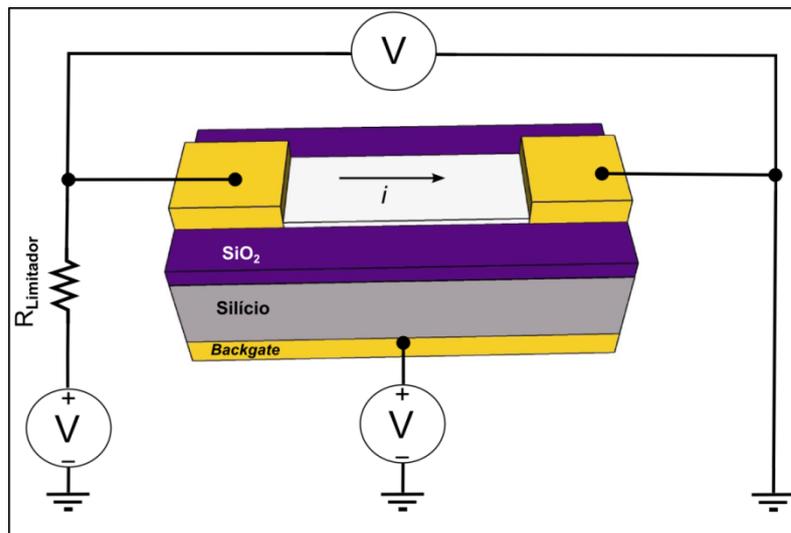


Figura E.1: Esquema de medidas de testes de fuga.

O procedimento experimental é realizado da seguinte maneira: aplica-se lentamente uma tensão no *backgate*, normalmente de 10 em 10 V a uma taxa de 50 mV/s, e monitora-se a corrente no contato em função da tensão de gate. As condições aceitáveis para estudos em dispositivos de grafeno são as que a corrente de fuga é menor do  $I \sim 10^{-11}$  A, indicando um bom isolamento do dielétrico. É comum trabalhar com tensões de gate até 100 V nos dispositivos de grafeno sobre  $\text{SiO}_2$ .

## E.2 Medidas elétricas em geometria de 2 contatos

Na geometria de 2 contatos é possível a configuração de dois tipos de medidas elétricas, que é aplicação de uma corrente fixa passando pelo grafeno ou aplicação de uma tensão constante entre os contatos. Em amostras pouco resistivas, são realizadas medidas nas quais a corrente é mantida constante (Figura E.2) utiliza-se o equipamento amplificador *Lock-in* como fonte de tensão contínua ( $V_{entrada}$ ). A corrente que passa pelo grafeno é estabelecida aplicando uma tensão entre um resistor ( $R_{Limitador}$ ) e o dispositivo, que são colocados em série. A resistência do dispositivo depende de parâmetros e da resistência de contato, mas normalmente a resistência do grafeno é menor que  $R=10\text{ K}\Omega$ . Assim, é colocado em série com o dispositivo um resistor  $R_{Limitador} \geq 1\text{ M}\Omega$ , de modo que  $R_{Equivalente} \sim R_{Limitador}$ . Na saída do resistor  $R_{Limitador}$  são ligados um dos contatos do dispositivo e a entrada do voltímetro ( $V$ ). No terra são ligados um dos contatos do dispositivo e a saída do voltímetro e, além disso, o potencial do terra é usado como referência na aplicação de tensão pelos geradores de tensão. Ao silício (*backgate*) é ligado um gerador de tensão, que aplicará a tensão de gate.

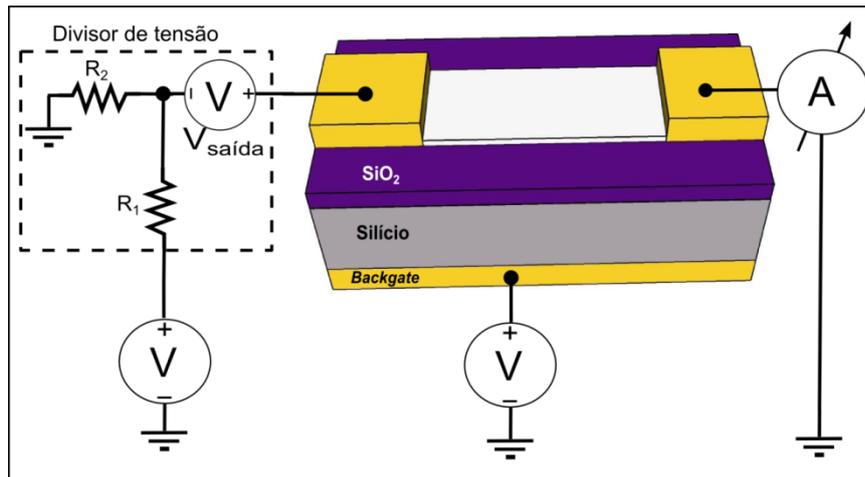


**Figura E.2:** Esquema de medidas elétricas numa geometria de 2 contatos e com corrente constante passando pelo dispositivo.

A corrente fixa ( $i$ ) é calculada com a lei de Ohm usando o valor da resistência do sistema ( $R_{limitador}$ ) e a tensão aplicada ( $V_{entrada}$ ). As correntes são escolhidas de acordo com a medida realizada, mas normalmente estão entre  $i=10^{-6}\text{ A}$  e  $i=10^{-8}\text{ A}$ , pois é seguro trabalhar nesses limites.

Em amostras muito resistivas aplicam-se tensões constantes entre os contatos e mede-se a corrente que passa pelo dispositivo (Figura E.3). Nesses casos, pretende-se variar a tensão em passos menores que a precisão do equipamento de geração de tensão e por isso, utilizam-se

divisores de tensão fabricados com resistores. Assim consegue-se diminuir a tensão de saída, sem perder precisão na medida e mantendo constante a razão entre sinal e ruído. Em algumas situações o sinal pode ser ruído e nesses casos usa-se uma fonte DC por um amplificador *Lock-in*. Contudo os sinais aplicados e medidos são alternados e avaliam-se somente os sinais de mesma frequência, evitando influências de ruídos.



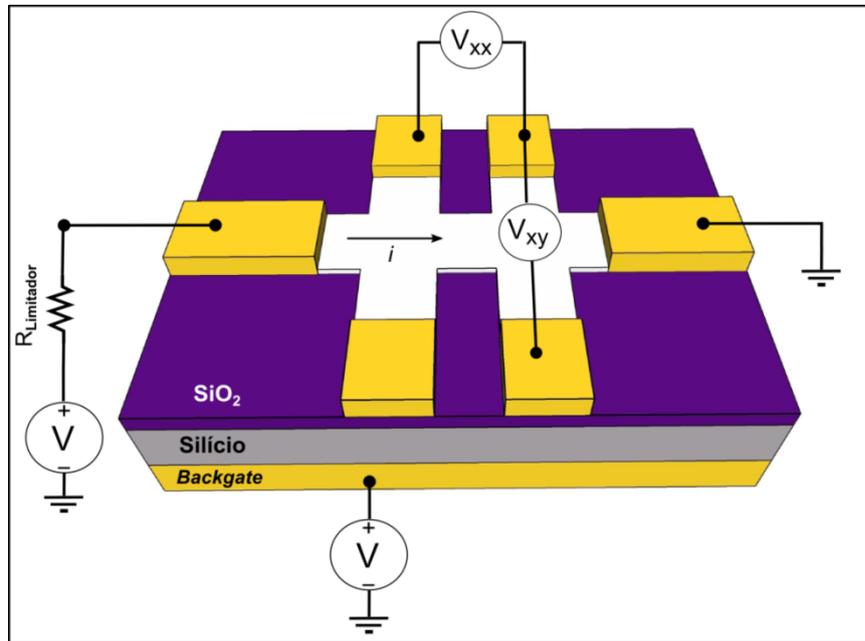
**Figura E.3:** Esquema de medidas elétricas numa geometria de 2 contatos e com tensão constante aplicada no dispositivo.

A escolha do divisor de tensões e das tensões de saídas aplicadas no dispositivo dependem da resistência das amostras que são medidas. Normalmente em dispositivos com resistência maiores que  $R=1\text{ K}\Omega$  aplica-se com o gerador de tensões  $1\text{ V}$  no divisor de tensões. Esse divisor é escolhido de modo que a tensão seja dividida mil vezes (divisor de 1000) e assim a tensão de saída que será aplicada no dispositivo é uma tensão de  $V_{sada}=1\text{ mV}$ . Nesse caso, se a resistência do dispositivo for sempre maior que  $R=1\text{ K}\Omega$ , então a corrente pela amostra deve ser sempre menor ou igual a  $i=10^{-6}\text{ A}$ . Um dos contatos do dispositivo é conectado ao divisor de tensões e o outro contato é ligado ao amperímetro, que mede a passagem de corrente pelo dispositivo. A tensão de gate é aplicada pelo silício (*backgate*), que é ligado um gerador de tensão. O amperímetro e o divisor de tensões são aterrados e os geradores medem o potencial de referencia em relação ao terra.

### E.3 Medidas elétricas em geometria de barra Hall

As medidas de magneto transporte em dispositivos de geometria barra Hall são realizadas com a aplicação de corrente constante ( $i$ ) entre os contatos de fonte e de dreno. Nessa geometria são medidas simultaneamente a tensão  $V_{xx}$ , entre os contatos da mesma borda, e a tensão  $V_{xy}$ , entre os contatos de bordas opostas. Para isso, os contatos laterais são conectados eletricamente

em dois amplificadores *Lock-In*, que mantêm a coerência entre os sinais medidos no contato comum (Figura E.4). Uma vez que a corrente é mantida constante na amostra é possível obter as condutâncias ou as resistências, na mesma borda ou em bordas diferentes, usando a lei de Ohm.



**Figura E.4:** Esquema de medidas elétricas numa geometria de barra Hall e com corrente constante aplicada no dispositivo.

# Apêndice F

## INFLUÊNCIA DE CONTATOS ELÉTRICOS NO TRANSPORTE ELETRÔNICO

---

---

### F.1 Metais dos contatos elétricos

Os contatos elétricos são fundamentais em estudos de dispositivos, pois ligam o material semicondutor aos equipamentos de medidas, que controlam as condições do experimento. Os materiais usados como contatos elétricos são escolhidos de modo que interfiram o mínimo possível nas medidas. Assim, os materiais usados para confecção de contatos são metais, pois possuem baixa resistência e mantêm um comportamento ôhmico durante as medidas elétricas. Dentre os metais destacam-se aqueles que aderem bem ao substrato base, que é um isolante, e não oxidam com o tempo, o que poderia elevar a resistência da medida. Os principais metais usados na confecção de dispositivos de materiais bidimensionais são o ouro, titânio, paládio, níquel, prata e cromo [30].

### F.2 Resistência de contato

Os metais usados como contatos elétricos influenciam na resistência medida do dispositivo devido, principalmente, à resistência de contato, que surge na interface grafeno/metal [31, 32]. Essa resistência é particularmente importante em geometrias de dois contatos, em que é impossível distinguir a resistência do grafeno da resistência de contato. Numa geometria de dois contatos a resistência total é a soma da resistência do grafeno, da resistência do metal e da resistência do contato entre o semicondutor e o metal. A resistência do metal pode ser desprezada se a deposição metálica for bem realizada, isto é, evitando deposição de óxidos e resíduos que aumentem a resistência dos contatos. Deste modo, a resistência medida em dispositivos de

grafeno é expressa pela equação:

$$R_{total} = R_{grafeno} + 2R_{interface} \quad (F.1)$$

Em geometrias de 4 contatos e barra Hall é possível aplicar uma corrente constante pelo dispositivo e com contatos laterais mede-se a diferença de potencial entre dois pontos do grafeno. Assim, é possível eliminar a medida de resistência de contato e medir apenas a resistência do grafeno, usando a medida da tensão e da corrente, pela equação:

$$R_{grafeno} = \frac{V_1 - V_2}{i} \quad (F.2)$$

### F.3 Comportamento assimétrico da condutividade

Normalmente em dispositivos de 2 contatos ou 4 contatos, quando os contatos intermediários passam por cima do grafeno, observa-se uma assimetria da condutividade entre o transporte dominado por elétrons e buracos. Essa assimetria esta associada à existência de uma dopagem local do grafeno devido aos contatos elétricos [30, 33, 34]. Para a maioria dos metais essa dopagem é tipo-p, mas ela varia para dopagem tipo-n para alguns metais, como o alumínio. O formato de dispositivos de dois contatos é contato-grafeno-contato, dependendo da tensão de *gate* aplicada cria-se uma junção p-n-p ou p-p-p no dispositivo. Deste modo, o aumento na resistência no transporte dominado por elétrons é associado à criação dessas junções. Essa assimetria nas medidas de transporte eletrônico não são observadas em dispositivos de 4 contatos, em que os contatos intermediários não passam pelo dispositivo, e barra Hall, pois os contatos não passam sobre o grafeno e assim não o dopam.

## REFERÊNCIAS

---

---

- [1] N. Ashcroft and D. Mermin, “Solid State Physics,” *Thomson Learning*, p. chap. 22, 1976.
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [3] A. Omar, *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Addison-Wesley series in solid state sciences, Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- [4] J. Singh, *Semiconductor Optoelectronics: Physics and Technology*. Electronics and VLSI circuits, McGraw-Hill, 1995.
- [5] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Physical Review*, vol. 71, pp. 622–634, 1947.
- [6] R. Saito, G. Dresselhaus, and S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [7] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko, *Classical Mechanics (3rd Edition)*. Addison-Wesley, June 2001.
- [8] N. A. Lemos, *Mecânica Analítica*. LIVRARIA DA FISICA, 2007.
- [9] I. Levkivskyi, *Mesoscopic Quantum Hall Effect*. Springer Theses, Springer, 2012.
- [10] D. Yoshioka, *The Quantum Hall Effect*. Physics and astronomy online library, Springer, 2002.
- [11] K. V. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, “New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance,” *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 494–497, 1980.
- [12] R. B. Laughlin, “Quantized Hall conductivity in two dimensions,” vol. 23, no. 10, pp. 5632–5633, 1981.
- [13] B. I. Halperin, “Quantized Hall conductance, current-carrying edge states, and the existence of extended states in a two-dimensional disordered potential,” *Physical Review B*, vol. 25, no. 4, pp. 2185–2190, 1982.
- [14] M. Büttiker, “Absence of backscattering in the quantum hall effect in multiprobe conductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 9375–9389, Nov 1988.
- [15] M. O. Goerbig, “Quantum Hall Effects,” *arXiv preprint*, p. 102, 2009.

- [16] J. Nikolajsen, *Bachelor Project, Nanoscience Edge States and Contacts in the Quantum Hall Effect*. 2013.
- [17] S. Luryi and R. F. Kazarinov, “Theory of quantized Hall effect at low temperatures,” *Physical Review B*, vol. 27, pp. 1386–1389, 1983.
- [18] R. F. Kazarinov and S. Luryi, “Quantum percolation and quantization of Hall resistance in two-dimensional electron gas,” *Physical Review B*, vol. 25, no. 1, pp. 7626–7630, 1982.
- [19] A. M. Goossens, V. E. Calado, A. Barreiro, K. Watanabe, T. Taniguchi, and L. M. K. Vandersypen, “Mechanical cleaning of graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 7, pp. –, 2012.
- [20] N. Lindvall, A. Kalabukhov, and A. Yurgens, “Cleaning graphene using atomic force microscope,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 6, pp. –, 2012.
- [21] J. Moser, a. Barreiro, and a. Bachtold, “Current-induced cleaning of graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 4–6, 2007.
- [22] W. Bao, J. Velasco, F. Zhang, L. Jing, B. Standley, D. Smirnov, M. Bockrath, a. H. MacDonald, and C. N. Lau, “Evidence for a spontaneous gapped state in ultraclean bilayer graphene,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, pp. 10802–10805, 2012.
- [23] P. Kumar and A. Kumar, “Carrier type modulation in current annealed graphene layers,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, pp. 1–13, 2014.
- [24] S. Tanaka, H. Goto, H. Tomori, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, and a. Kanda, “Effect of current annealing on electronic properties of multilayer graphene,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 232, p. 012015, 2010.
- [25] P. Blake, E. W. Hill, a. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and a. K. Geim, “Making graphene visible,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 2007, pp. 0–3, 2007.
- [26] L. M. Malard, M. a. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Physics Reports*, vol. 473, no. 5-6, pp. 51–87, 2009.
- [27] L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari, “Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 3190–3196, June 2011.
- [28] D. G. Yablou, *Scanning Probe Microscopy for Industrial Applications: Nanomechanical Characterization*. Wiley, 2013.
- [29] V. L. Mirin, “Fundamentals of scanning probe microscopy,” 2004.
- [30] W. Liu, J. Wei, X. Sun, and H. Yu, “A Study on Graphene—Metal Contact,” *Crystals*, vol. 3, pp. 257–274, 2013.
- [31] E. Watanabe, A. Conwill, D. Tsuya, and Y. Koide, “Low contact resistance metals for graphene based devices,” *Diamond and Related Materials*, vol. 24, pp. 171–174, 2012.

- 
- [32] S. Russo, M. F. Craciun, M. Yamamoto, a. F. Morpurgo, and S. Tarucha, “Contact resistance in graphene-based devices,” *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 42, no. 4, pp. 677–679, 2010.
- [33] B. Huard, N. Stander, J. a. Sulpizio, and D. Goldhaber-Gordon, “Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 78, 2008.
- [34] W. J. Liu, H. Y. Yu, S. H. Xu, Q. Zhang, X. Zou, J. L. Wang, K. L. Pey, J. Wei, H. L. Zhu, and M. F. Li, “Understanding asymmetric transportation behavior in graphene field-effect transistors using scanning kelvin probe microscopy,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 32, no. 2, pp. 128–130, 2011.