

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Transporte elétrico em nanoestruturas de grafeno: influência da funcionalização, da geometria e da dopagem do substrato

Juliana Caldeira Brant

Orientador: Elmo Salomão Alves

Co-orientador: Flávio O. Plentz Filho

Belo Horizonte

2011

Juliana Caldeira Brant

Transporte elétrico em nanoestruturas de grafeno: influência da funcionalização, da geometria e da dopagem do substrato

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

Orientador:

Elmo Salomão Alves

Co-orientador:

Flávio Orlando Plentz Filho

Belo Horizonte

2011



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

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

A presente tese, intitulada "**TRANSPORTE ELÉTRICO EM NANOESTRUTURAS DE GRAFENO: INFLUÊNCIA DA FUNCIONALIZAÇÃO, DA GEOMETRIA E DA DOPAGEM DO SUBSTRATO**" de autoria de **JULIANA CALDEIRA BRANT** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS**, em vinte e cinco de março de dois mil e onze.

Belo Horizonte, 25 de março de 2011.

Prof. Flávio Orlando Plentz Filho
Orientador do estudante
Departamento de Física – UFMG

Prof. Juan Carlos González Pérez
Departamento de Física – UFMG

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado
Departamento de Física – UFMG

Prof. Guennadii Michailovich Gusev
Instituto de Física – USP

Prof. Valmir Antônio Chitta
Instituto de Física – USP

Dedicatória

Dedico esta tese à minha família.

Por sempre estar meu lado.

Agradecimentos

Ao Elmo pela orientação, pelo carinho e amizade durante todos os anos de convivência.

Ao Plentz, pela orientação, pela amizade e por sempre estar disponível para resolver os problemas técnicos com toda a paciência.

Ao Philip Kim pela acolhida em seu grupo, pela orientação e pela grande oportunidade de aprendizado.

Ao meu amigo Daniel com quem eu sempre pude contar dentro e fora do laboratório.

Ao Pádua por manter a sala limpa funcionando sempre da melhor forma possível.

À Shirley, Clarice e demais funcionários da biblioteca pela disponibilidade em ajudar sempre que necessário.

A todos os professores e funcionários do departamento de física por fazerem desse espaço um lugar agradável para aprender e trabalhar.

Aos amigos do *Kim Group* que foram companheiros por um ano e com os quais eu aprendi muito.

A todos os meus amigos da física por serem os companheiros na caminhada.

À minha família que sempre está ao meu lado.

Resumo

Neste trabalho, nós fabricamos e investigamos as propriedades de transporte elétrico de dispositivos de nanofitas, pontos quânticos e fitas de grafeno.

Estudamos o efeito de se dopar as bordas de nanoestruturas de grafeno, como nanofitas e pontos quânticos, por meio da funcionalização dessas regiões com moléculas específicas. O efeito da dopagem é medido pela variação na tensão de gate correspondente ao ponto de neutralidade de carga da nanoestrutura de grafeno antes e depois da dopagem. Para isso fabricamos dezenas de nanofitas de grafeno com diferentes larguras e comprimentos e medimos a condutividade elétrica em função da tensão de gate aplicada.

Estudamos os mecanismos de transporte em nanofitas de grafeno produzidas por litografia de feixe de elétrons. Essas nanofitas têm bordas desordenadas e, em baixa temperatura, apresentam uma região de condutância bastante suprimida em suas curvas $G(V_g)$, que pode ser associada a um gap de transporte. Na região do gap o transporte nas nanofitas se dá através de hopping por estados localizados. Este transporte é termicamente ativado e se caracteriza por hopping de alcance variável em baixa temperatura e hopping simples entre primeiro vizinhos em temperaturas mais elevadas.

Fabricamos e analisamos o transporte elétrico em dispositivos de grafeno fabricados sobre substratos de silício pouco dopado. A resistência elétrica em função da tensão de gate, medidas em baixa temperatura (77K), apresenta grande variação em relação ao que se espera de dispositivos fabricados em substratos altamente dopados. Mostramos que essas variações podem ser explicadas pela distribuição de cargas no substrato. De acordo com a voltagem aplicada ao gate e com as condições de iluminação do dispositivo, as cargas do substrato passam pelos regimes de acumulação, depleção ou inversão e isso afeta enormemente a variação da resistência elétrica do grafeno com a tensão de gate. Observamos que o processo de ruptura por avalanche no substrato de silício também pode ocorrer nesses dispositivos e é identificado pelas mudanças produzidas na resistência do grafeno. Demonstramos que uma chave ótica pode ser fabricada com grafeno por meio do controle das variações de resistência causadas pela iluminação e pela tensão aplicada ao gate.

Abstract

In this work we fabricated and investigated electrical transport properties in nanoribbons, quantum dots and Hall bars fabricated from graphene.

We studied the effect of doping the edges of graphene nanostructures, such as nanoribbons and quantum dots, by functionalizing these regions using specific molecules. The effect of doping is measured by the variation of the gate voltage associated with the charge neutrality point of the graphene nanostructure before and after doping. To this end we fabricated dozens of graphene nanoribbons with different widths and lengths and measured their electrical conductivity as a function of applied gate voltage.

We also studied the transport mechanisms in graphene nanoribbons fabricated by electron beam lithography. These nanoribbons have disordered edges and, at low temperature, they present a region of strongly suppressed conductance in their $G(V_g)$ curves that may be associated with a transport gap. In the gap region the transport in the nanoribbons is due to hopping through localized states. This type of transport is thermally activated and is characterized by variable range hopping at low temperatures and by simply activated hopping through first neighbors at higher temperature.

We fabricated and analyzed the electrical transport in graphene devices made on top of lightly doped silicon substrates. The electrical resistance as a function of gate voltage, measured at low temperature (77K), presents a huge variation from what one expects for a device fabricated on a highly doped silicon substrate. We show that this variation may be explained by the charge distribution in the substrate. Depending on the applied gate voltage and on the illumination of the device, the charges in the substrate go through accumulation, depletion and inversion regimes, and this strongly affects the variation of the graphene resistance with gate voltage. We observe that avalanche breakdown may also occur in the silicon substrate in these devices and may be identified by changes in the resistance of graphene. We demonstrate that an optical switch may be fabricated with graphene, which works by controlling the resistance variations caused by illumination and by applied gate voltage.

Sumário

| | |
|---|----|
| Apresentação | 1 |
| Referências | 2 |
| Capítulo 1 – Introdução: propriedades eletrônicas do grafeno | 3 |
| 1.1 – Introdução | 3 |
| 1.2 – Grafeno | 3 |
| 1.3 – Dispositivos de grafeno | 7 |
| 1.4 – Estudos experimentais de transporte elétrico em grafeno | 13 |
| 1.5 – Conclusão | 17 |
| 1.6 – Referências | 17 |
| Capítulo 2 – Fabricação de dispositivos elétricos com grafeno | 25 |
| 2.1 – Introdução | 25 |
| 2.2 – Fabricação de dispositivos de grafeno | 26 |
| 2.2.1 – Obtenção de amostras | 26 |
| 2.2.2 – Fabricação de dispositivos por litografia por feixe de elétrons | 30 |
| 2.2.3 – Montagem no porta-amostra | 41 |
| 2.3 – Conclusão | 41 |
| 2.4 – Referências | 42 |
| Capítulo 3 – Transporte elétrico em nanofitas de grafeno | 43 |
| 3.1 – Introdução | 43 |
| 3.2 – Funcionalização de nanoestruturas de grafeno | 44 |
| 3.2.1 – Dopagem nas bordas de nanofitas de grafeno | 44 |
| 3.2.2 – Fabricação, funcionalização e medidas em nanofitas de grafeno | 47 |
| 3.2.3 – Pontos quânticos de grafeno | 51 |
| 3.3 – Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno desordenadas | 55 |
| 3.4 – Conclusão | 64 |
| 3.5 – Referências | 65 |

| | |
|---|----|
| Capítulo 4 – Histerese na resistência elétrica de grafeno sobre substrato com baixa dopagem | 67 |
| 4.1 – Introdução | 67 |
| 4.2 – Descrição dos dispositivos e medidas | 68 |
| 4.3 – O capacitor MOS de grafeno | 71 |
| 4.4 – Medidas | 81 |
| 4.5 – Dispositivo de chave ótica fabricado com grafeno | 91 |
| 4.6 – Conclusão | 93 |
| 4.7 – Referências | 94 |
| | |
| Considerações Finais | 96 |
| Referências | 97 |

Apresentação

Os vários tipos de materiais formados por carbono em todas as suas variedades cristalográficas sempre foram alvo de pesquisa básica e aplicada. As variações tridimensionais – grafite e diamante – já são conhecidas e estudadas há muitos anos. A descoberta na década de 90 das variações zero-dimensionais – fulerenos – e unidimensionais – nanotubos – aqueceu ainda mais a pesquisa em materiais de carbono. A variação bidimensional do carbono, no entanto, só foi isolada experimentalmente em 2005 [1,2].

A forma planar do carbono é um arranjo hexagonal de átomos e é chamada de grafeno. A estrutura do grafeno é o ponto de partida para o estudo do grafite, dos nanotubos e dos fulerenos. Por esse motivo, muito antes de sua descoberta experimental já havia vários estudos teóricos analisando o grafeno e revelando propriedades surpreendentes que vêm sendo verificadas experimentalmente desde a sua descoberta.

O grafeno é um material com perspectivas de aplicação tecnológica na indústria eletrônica, já que suas propriedades de condução podem ser controladas pela ação de campos elétricos aplicados através de *gates* e pelo fato de ser um filme estável e com espessura de ordem atômica. Além disso, ele é um material intrinsecamente bidimensional e que tem um espectro de energia peculiar, o que lhe rende lugar privilegiado na pesquisa de física básica.

O estudo experimental de propriedades de transporte magnetoelétrico em grafeno é um desafio, pois o desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas de produção e de processamento de amostras envolvem muitas variáveis, consomem muito tempo e são um desafio tecnológico considerável. As medidas devem ser feitas de forma cuidadosa devido à sensibilidade das amostras. No entanto, devido ao fato de o grafeno ser um tema de pesquisa recente, existem muitas propriedades a serem exploradas, o que nos motivou a realizar esse tipo de trabalho.

O trabalho de tese que apresentaremos a seguir é o resultado da pesquisa que realizamos em grafeno desde 2006. A descrição está organizada de forma que no capítulo 1 apresentamos uma breve introdução, onde descrevemos as propriedades magneto-elétricas gerais do grafeno. No capítulo 2, descrevemos as técnicas usadas para se obter o grafeno sobre um substrato e para fabricar dispositivos de grafeno. Nos capítulos 3 e 4 apresentamos dois trabalhos diferentes desenvolvidos durante o doutorado. Os estudos de funcionalização de nanoestruturas de grafeno e de propriedades de transporte de nanofitas de grafeno são

apresentados no capítulo 3. O trabalho que investigou o comportamento de dispositivos de grafeno fabricados em substratos de silício pouco dopado é descrito no capítulo 4.

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* **438**, 197(2005).
- [2] 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* **438**, 201(2005).

Capítulo 1

Introdução: propriedades eletrônicas do grafeno

1.1 – Introdução

Faremos neste capítulo uma breve descrição das propriedades físicas do grafeno que lhe renderam lugar de destaque na pesquisa em física da matéria condensada nos últimos anos. Começaremos com a descrição de sua estrutura e espectro de energia, que dão origem a propriedades elétricas interessantes. Faremos uma breve descrição do comportamento magneto-elétrico de amostras de grafeno, que servem para diferenciá-las de amostras de mais de uma camada. Em seguida apresentaremos um apanhado dos trabalhos experimentais desenvolvidos até hoje e que têm alguma ligação com a área de transporte elétrico em grafeno.

1.2 – Grafeno

Na descrição a seguir vamos focar no grafeno, que é a monocamada atômica de carbono na estrutura chamada de favos de mel. Apesar de a bicamada de grafeno também apresentar propriedades interessantes não vamos descrevê-la em detalhes, já que os trabalhos desenvolvidos nesta tese foram em grafeno (monocamada).

A estrutura cristalina da monocamada de grafeno é um arranjo hexagonal de átomos de carbono definida pelos vetores unitários da rede de Bravais:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} + b\hat{y}, \quad (1.1.a)$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{x} - b\hat{y}, \quad (1.1.b)$$

onde $a = 3a_0/2$ e $b = \sqrt{3}a_0/2$, sendo $a_0 = 0,142nm$ o comprimento da ligação C-C, como mostra a figura 1.1(a). Para cada ponto da rede de Bravais há dois átomos de carbono, A e B, separados de uma distância a_0 ao longo da direção $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$. Assim, muitas vezes a rede hexagonal do grafeno é vista como duas subredes equivalentes, A e B, que estão deslocadas uma em relação à outra.

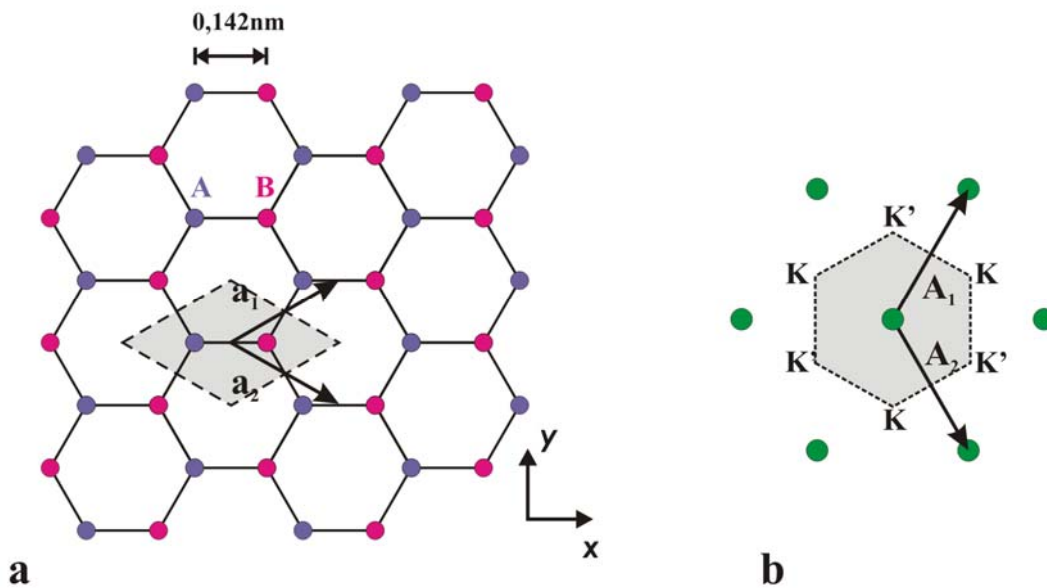


Figura 1.1: (a) Arranjo hexagonal de átomos de carbono que formam uma folha de grafeno. Esta estrutura é uma rede de Bravais com dois átomos de carbono por célula unitária (em cinza), e seus vetores primitivos são os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Pode-se pensar na estrutura como duas redes de Bravais equivalentes que se interpenetram: rede A, pontos roxos, e rede B, pontos rosa. Em (b) está representada a rede recíproca da rede mostrada em (a). \mathbf{A}_1 e \mathbf{A}_2 são os vetores primitivos da rede recíproca. A área em cinza é a primeira zona de Brillouin, os pontos K e K' são os pontos onde as bandas de valência e de condução se tocam, como mostra a figura 1.2.

A rede recíproca tem como vetores unitários

$$\vec{A}_1 = \frac{\pi}{a} \hat{x} + \frac{\pi}{b} \hat{y}, \quad (1.2.a)$$

$$\vec{A}_2 = \frac{\pi}{a} \hat{x} - \frac{\pi}{b} \hat{y}, \quad (1.2.b)$$

e a primeira zona de Brillouin é um hexágono com vértices dados pelas coordenadas $(0, \pm 2\pi/3b)$ e $(\pm \pi/a, \pm \pi/3b)$ (figura 1.1(b)).

Os átomos de carbono que formam uma folha de grafeno têm seus orbitais s , p_x e p_y em hibridização sp^2 formando ligações σ no plano da folha. Os orbitais p_z , perpendiculares ao plano da folha, formam ligações covalentes π . Sabe-se que as bandas formadas pelos orbitais que formam ligações π são as responsáveis pelas propriedades desse sólido. Dessa forma, no cálculo *tight-binding* das bandas de energia do grafeno, usam-se como base as funções de Bloch construídas a partir dos orbitais atômicos p_z . Como resultado desses cálculos, considerando apenas interações entre primeiros vizinhos, obtém-se a seguinte expressão para a relação de dispersão das bandas de energia formadas pelos orbitais π [1]:

$$E = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos(ak_x) \cos(bk_y) + 4 \cos^2(bk_y)}, \quad (1.3)$$

onde os sinais + e – geram as bandas π^* e π do grafeno, respectivamente, e t é o elemento de matriz de transferência e vale 3,033eV para o grafeno [1]. Na figura 1.2(a) podemos ver a dispersão de energia do grafeno dada pela equação 1.3. Como há dois elétrons π por célula unitária, a banda π está completamente ocupada e a energia de Fermi passa pelo topo dessa banda nos pontos K e K', nas bordas da zona de Brillouin, onde as duas bandas são degeneradas. Em torno dos três pontos K e dos três pontos K' formam-se os vales nas bandas de condução, π^* , e de valência, π . Dessa forma temos uma degenerescência de vale igual a 2, já que 1/3 de cada vale está dentro da 1ª zona de Brillouin.

Para energias em torno da energia de Fermi e para vetores de onda \vec{k} em torno dos pontos K ou K', podemos expandir a equação 1.3 obtendo a seguinte expressão aproximada para dispersão de energia do grafeno em torno dos pontos K ou K' [2]:

$$E = \pm \hbar k v_F, \quad (1.4)$$

onde $v_F = 3ta_0/2\hbar \approx 1 \times 10^6$ m/s.

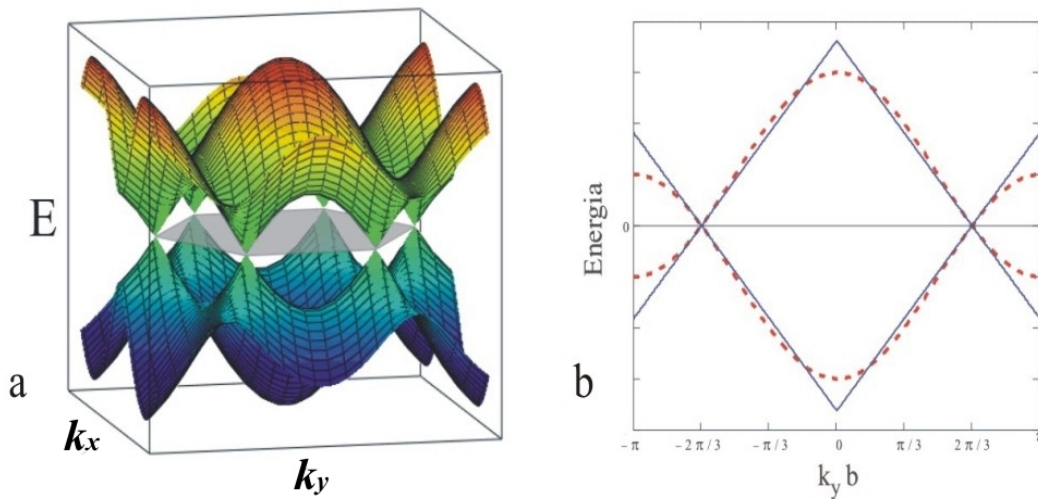


Figura 1.2: (a) Representação da dispersão de energia das bandas π e π^* do grafeno, dadas pela equação 1.3. A região realçada em cinza delimita a primeira zona de Brillouin. (b) Corte da representação em (a) no plano $k_x=0$. O traço pontilhado dá a banda como encontrada pela equação 1.3, enquanto o traço cheio mostra a aproximação linear dada pela equação 1.4.

A dispersão de energia linear dada pela equação 1.4 é semelhante á dispersão de energia de partículas relativísticas $E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$ para $m_0 = 0$, com a velocidade de Fermi v_F fazendo o papel da velocidade da luz c . Por isso, os portadores de carga no grafeno

podem ser vistos como partículas relativísticas, sem massa. Além disso, devido à existência das duas sub-redes equivalentes – dois átomos por célula unitária – os portadores de carga no grafeno são descritos por funções de onda de duas componentes, cada uma delas relacionada à contribuição de uma das sub-redes. Dessa forma, o hamiltoniano que descreve os portadores de carga é do tipo de Dirac, escrito da seguinte forma [3]:

$$\hat{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}, \quad (1.5)$$

onde $\vec{\sigma}$ é composto pelas matrizes de Pauli σ_x e σ_y , $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$, e \vec{k} é o vetor de onda em torno dos pontos K ou K', que são chamados de pontos de Dirac.

A descrição dos portadores de carga por funções de onda com duas componentes é semelhante à usada para escrever funções de onda de spin. No entanto, as duas componentes da função de onda estão relacionadas a cada uma das subredes da estrutura do grafeno e não ao spin das partículas. Dessa forma, diz-se que os portadores de carga no grafeno têm associado a eles um pseudo-spin, $\vec{\sigma}$. O pseudo-spin está relacionado à contribuição de cada uma das subredes para a função de onda dos portadores de carga, assim, elétrons e buracos cujos pseudo-spins apontam em uma mesma direção podem ser imaginados como tendo origem em uma mesma subrede.

O espectro linear de energia do grafeno e a descrição dos portadores de carga por uma equação do tipo de Dirac levam a várias analogias entre os fenômenos de transporte em grafeno e fenômenos estudados pela eletrodinâmica quântica [4]. Nesse espírito é que se atribui uma quiralidade aos portadores de carga no grafeno. A quiralidade é dada pela projeção do pseudo-spin na direção do movimento dos portadores de carga. Ela é positiva para elétrons e negativa para buracos.

Em consequência da descrição através de uma equação como a de Dirac e do espectro de energia semelhante ao de partículas relativísticas, os portadores de carga no grafeno são chamados de férmions de Dirac sem massa ou de partículas quirais sem massa.

1.3 – Dispositivos de grafeno

Para investigar experimentalmente as propriedades eletrônicas interessantes do grafeno é necessário construir um dispositivo de grafeno. Em geral estes dispositivos são feitos depositando-se flocos de grafeno sobre um substrato de silício altamente dopado coberto por uma camada de espessura bem definida de óxido de silício.

A estrutura em multicamadas formada pelo silício altamente dopado, que funciona de forma semelhante a um contato metálico, o dióxido de silício, que é isolante, e o grafeno, que é um semicondutor de gap nulo, tem um funcionamento de efeito de campo que permite controlar a densidade de carga no grafeno através da aplicação de uma diferença de potencial entre o grafeno e o silício.

Além disso, com este tipo de substrato é possível ver flocos de grafeno sobre a superfície utilizando-se apenas um microscópio óptico. Quando a camada de dióxido de silício tem espessura apropriada [5], ocorre interferência entre a luz refletida nas diferentes camadas gerando um bom contraste ótico entre as regiões com grafeno e sem grafeno na superfície.

Os dispositivos de grafeno mais básicos, que servem para medir sua resistência, são feitos utilizando técnicas de litografia que serão descritas no capítulo 2. A princípio precisamos apenas saber que é possível contactar eletricamente o grafeno e corrobô-lo na forma de uma ponte Hall, que permite realizar medidas, na configuração de quatro terminais, da resistência do grafeno. Uma ilustração desse tipo de dispositivo de grafeno está mostrada na figura 1.3.

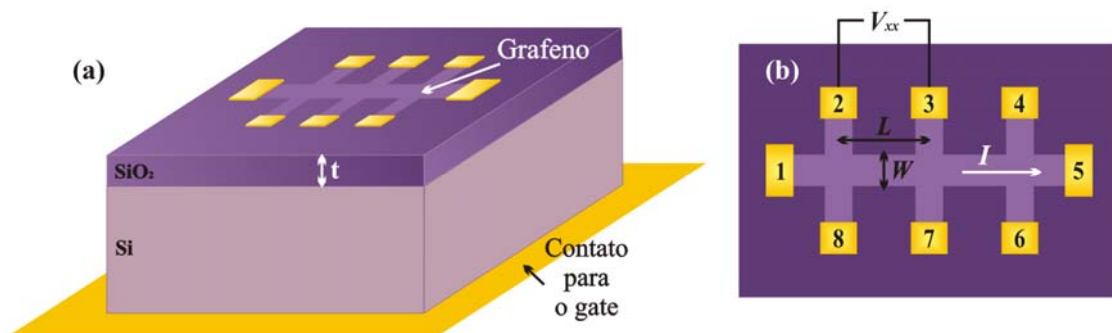


Figura 1.3: Esquema de um dispositivo de grafeno na forma de uma ponte Hall construído em um substrato de Si coberto por uma camada de espessura t de SiO_2 . (a) Vista em perspectiva do dispositivo. (b) Vista da superfície superior do dispositivo.

Como pode ser visto na figura 1.3 o silício altamente dopado é usado como um contato *gate*, para que se possa aplicar tensão, que chamamos de tensão de *gate*, ao dispositivo com o objetivo de controlar a densidade de carga do grafeno, como será descrito a seguir.

Em um dispositivo na forma de ponte Hall podemos obter a resistência longitudinal R do grafeno aplicando uma corrente constante I ao longo do canal de condução e medindo a diferença de potencial V_{xx} entre dois contatos ao longo do canal. A resistência é obtida fazendo-se $R = V_{xx}/I$ e pode ser relacionada com a condutividade do grafeno através de uma fórmula simples:

$$R = \frac{L}{W\sigma}, \quad (1.6)$$

onde L é o comprimento do canal de condução compreendido entre os terminais de medida de V_{xx} e W é a largura do canal de condução, como ilustrado na figura 1.3(b).

A partir de um modelo semiclássico de transporte difusivo no grafeno, podemos escrever sua condutividade σ como:

$$\sigma = |en\mu|, \quad (1.7)$$

onde e é o módulo da carga do elétron, n é a densidade de portadores de carga no grafeno e μ é a sua mobilidade. Como dissemos, n pode ser controlado pela tensão de *gate* V_g aplicada entre o *gate* e o grafeno. Se as dimensões do canal de condução, L e W , forem bem maiores que a espessura do dióxido de silício que separa o silício altamente dopado do grafeno então, a capacitância de acoplamento da tensão de *gate* à densidade de carga do grafeno pode ser aproximada pela capacitância de um capacitor de placas paralelas, onde o grafeno e o silício agem como as placas paralelas. Num dispositivo do tipo de uma ponte Hall as dimensões L e W são da ordem de poucos micrometros, enquanto o SiO_2 tem, em geral, espessura de 100nm ou de 300nm , por isso a aproximação de capacitor de placas paralelas é utilizada largamente. É costume na literatura chamar de capacitância o que na verdade é a capacitância por unidade de área e vamos usar esta notação ao longo do texto. Dessa forma, a capacitância do dispositivo pode ser escrita como:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{ox}}{t}, \quad (1.8)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo, ε_{ox} é a constante dielétrica relativa do SiO_2 sendo t a sua espessura.

A tensão de *gate* pode ser relacionada à densidade de portadores no grafeno através da capacitância pela fórmula.

$$n = n_0 - \frac{CV_g}{e}, \quad (1.9)$$

sendo n_0 a densidade de portadores presente no grafeno em equilíbrio, quando $V_g=0V$. Quando o grafeno é intrínseco n_0 deve ser nula, já que a energia de Fermi do grafeno puro se encontra exatamente no ponto de Dirac de seu espectro de energia, onde a densidade de portadores é nula. No entanto, é muito comum que dispositivos de grafeno apresentem um efeito de dopagem devido a resíduos provenientes dos processos de fabricação e a moléculas adsorvidas no grafeno devido ao contato com a atmosfera. Essa dopagem pode acrescentar ou remover elétrons do grafeno. Quando o grafeno perde elétrons a sua energia de Fermi está na banda de valência e $n_0 > 0$, já que os portadores de carga, nessa situação, são os buracos da banda de valência semi-preenchida. Se o grafeno ganha elétrons, a energia de Fermi está na banda de condução e assim $n_0 < 0$, já que os portadores de carga são os elétrons na banda de condução. A mesma convenção de sinal válida para n_0 também é válida para n .

Podemos agora escrever a dependência da resistência do grafeno com a tensão de *gate* aplicada ao dispositivo:

$$R = \left| \frac{L}{We\mu \left(n_0 - \frac{CV_g}{e} \right)} \right| = \left| \frac{L}{W\mu(en_0 - CV_g)} \right|. \quad (1.10)$$

A equação 1.10 descreve uma curva em função de V_g que cresce enquanto $en_0 > CV_g$, tem um pico quando $en_0 = CV_g$ e decresce quando $en_0 < CV_g$; o que corresponde ao potencial químico do grafeno se movendo na banda de valência, passando pelo ponto de Dirac e chegando à banda de condução, respectivamente.

Quando $en_0 = CV_g$, matematicamente deveríamos observar um singularidade, ou seja um pico infinito, no entanto isso não ocorre. O que se observa é um pico de resistência finita. Essa propriedade é atribuída ao fato de que o grafeno não é completamente homogêneo e ao longo de sua extensão, assim para $en_0 \approx CV_g$ se formam poços de elétrons e buracos que conseguem conduzir corrente ao longo do dispositivo, mas que, na média, têm uma carga total nula [6]. Por isso chama-se a região do pico de resistência de ponto de neutralidade de carga do grafeno naquele dispositivo e a tensão de *gate* para a qual ocorre o pico também é associada ao ponto de neutralidade de carga, vamos chamá-la de V_{gPN} . Assim, n_0 pode ser determinado em medidas de resistência pela relação $en_0 = CV_{gPN}$.

A figura 1.4 mostra uma curva $\rho(V_g)$ medida em um dispositivo real de grafeno do tipo que estamos discutindo, ρ é a resistividade do grafeno que se obtém da resistência fazendo $\rho=WR/L$. Na figura há também ilustrações do preenchimento das bandas do grafeno em cada parte do gráfico. Nesse dispositivo o ponto de neutralidade de carga ocorre em uma tensão de *gate* bem próxima de zero, o que indica uma baixa dopagem. Para tensão de *gate* negativa a inclinação da curva de resistividade é positiva o que indica que a densidade de portadores diminui à medida que a tensão de *gate* aumenta. Os portadores de carga neste caso são os buracos da banda de valência e à medida que a tensão de *gate* se aproxima de $0V$ o potencial químico do grafeno se aproxima do ponto de neutralidade de carga. Quando o potencial químico está no ponto de neutralidade de carga do grafeno observa-se o pico de resistividade. Quando a tensão de *gate* é aumentada além do ponto de neutralidade o potencial químico do grafeno se desloca para a banda de condução e o transporte passa a ser realizado por elétrons. A inclinação da curva passa a ser negativa, o que indica que o número de portadores está aumentando à medida que a tensão de *gate* aumenta.

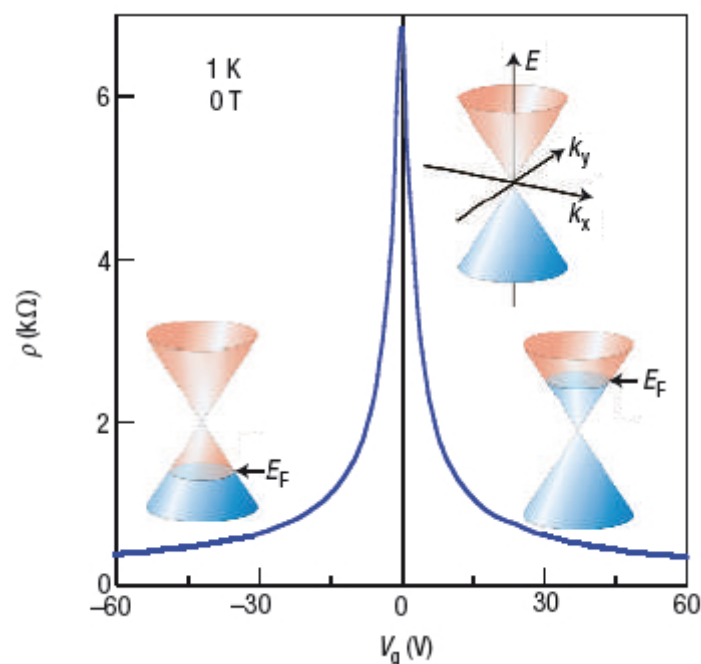


Figura 1.4: Resistividade versus tensão de *gate* para uma amostra de grafeno. O pico ocorre quando o potencial químico do grafeno passa pelo ponto de neutralidade de carga como ilustrado nas gravuras de preenchimento das bandas em cada região do gráfico. Figura reproduzida da referência [3].

Muitas vezes estuda-se a condutividade da amostra, que é o inverso da resistividade. Dessa forma, uma curva da condutividade do grafeno em função da tensão de

gate tem uma forma de V dada por $\sigma = \mu |en_0 - CV_g|$, onde o ponto de neutralidade aparece como o mínimo de condutividade em função da tensão de *gate*.

Outra medida elétrica que caracteriza um dispositivo de grafeno é o efeito Hall quântico. Sob ação de um campo magnético intenso perpendicular ao plano onde se movem os portadores de carga, a dispersão de energia de um sistema bidimensional se desdobra em níveis discretos, conhecidos como níveis de Landau. Considerando a corrente elétrica na direção x e o sistema bidimensional no plano x - y , o efeito Hall quântico é caracterizado por platôs nas medidas da condutância Hall $G_H = G_{xy}$ e oscilações – Oscilações de Shubnikov-de Haas – no valor da condutância longitudinal G_{xx} em função do campo magnético aplicado B (ou em função da tensão de *gate* aplicada V_g). Os platôs em G_{xy} são acompanhados por valores de G_{xx} que tendem a zero e ocorrem quando o potencial químico se encontra entre os níveis de Landau.

Em um dispositivo como o mostrado na figura 1.3 em que há uma corrente constante I ao longo do canal de condução, a condutância Hall é obtida por $G_H = I/V_{xy}$, onde V_{xy} é a tensão Hall – medida entre os terminais 3 e 7 do dispositivo na figura 1.3. A condutância longitudinal é $G_{xx} = I/V_{xx}$.

No caso de semicondutores tradicionais, Si, GaAs, a dispersão de energia se desdobra em níveis de Landau com energias dadas por [7, 8]

$$E = \frac{e\hbar B}{m} \left(N + \frac{1}{2} \right), \quad (1.11)$$

onde e é a carga do elétron, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , B é o campo magnético, m é a massa efetiva dos portadores no material e $N = 0,1,2,3,\dots$. Todos os níveis de Landau têm a mesma degenerescência, como ilustra a figura 1.5(c), e os valores esperados para os degraus nos valores da condutância Hall, ilustrados na figura 1.6(c), são:

$$G_{xy} = g \frac{e^2}{h} N, \quad (1.12)$$

onde o fator g correspondendo à degenerescência de spin e de vale dos estados na banda de condução do material. No caso do GaAs $g = 2$ e no caso do Si $g = 4$.

No caso da monocamada de grafeno, os níveis de Landau são dados por [3]:

$$E_N = \pm v_F \sqrt{2e\hbar B N}. \quad (1.13)$$

Mas, diferente do caso anterior, o nível de Landau com $N=0$ acomoda elétrons e buracos. Assim, para cada tipo de portador ele tem metade da degenerescência dos demais,

figura 1.5(a), e, por isso, o valor esperado para os degraus nos valores da condutância Hall, mostrados na figura 1.6(a), são:

$$G_{xy} = \pm 4 \frac{e^2}{h} \left(N + \frac{1}{2} \right), \quad (1.14)$$

onde o fator 4 corresponde à degenerescência de duplo vale e de spin do grafeno.

Como os platôs na condutância Hall no grafeno ocorrem em valores semi-inteiros do seu quantum de condutância ($4e^2/h$) o efeito Hall no grafeno é dito anômalo em relação ao efeito Hall nos semicondutores tradicionais onde os platôs ocorrem em valores inteiros do quantum de condutância.

O efeito Hall quântico em uma amostra de bicamada de grafeno também é diferente desse efeito numa monocamada de grafeno e em um semicondutor tradicional. Na bicamada os platôs de condutância ocorrem para valores inteiros do quantum de condutância, mas não há platô de condutância nula, como ocorre num semicondutor tradicional. Assim, é possível distinguir uma amostra de monocamada de grafeno de uma amostra de bicamada pelo efeito Hall quântico.

As figuras 1.5 e 1.6 mostram os níveis de Landau e um esquema dos platôs de condutância Hall para a monocamada de grafeno, a bicamada de grafeno e um semicondutor tradicional.

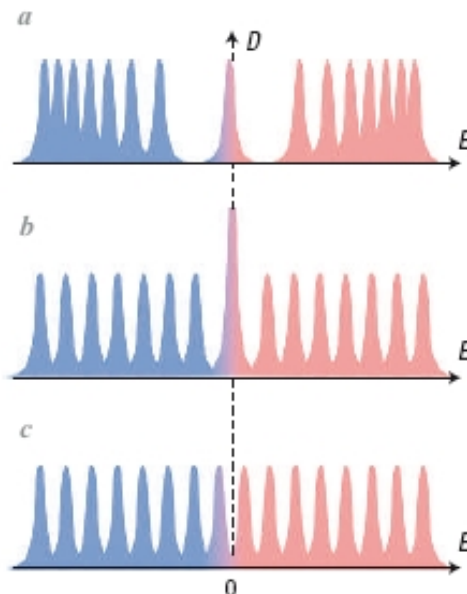


Figura 1.5: Representação da densidade de estados dos níveis de Landau na monocamada de grafeno (a) na bicamada de grafeno (b) e em um sistema bidimensional em um semicondutor convencional (c). Figura extraída da referência [3]

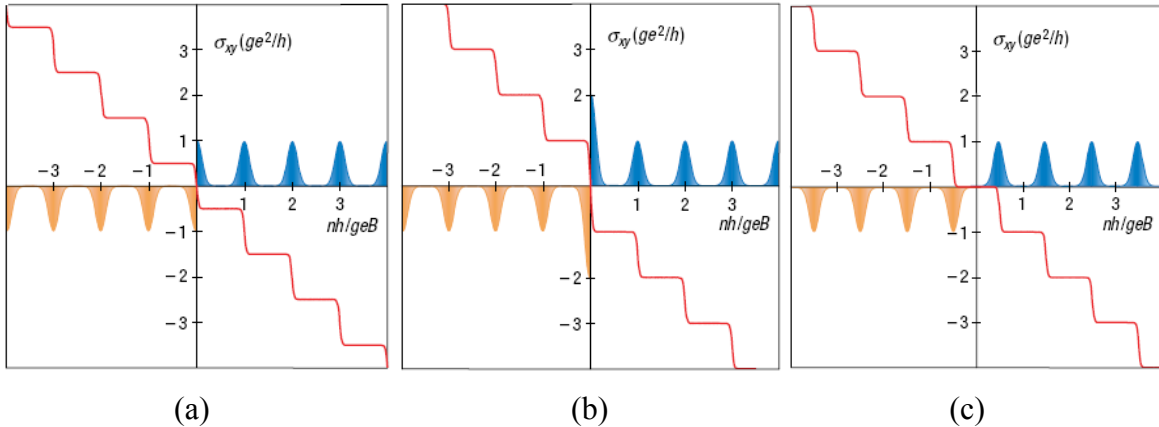


Figura 1.6: Ilustração esquemática do efeito Hall quântico na monocamada de grafeno (a), na bicamada de grafeno (b) e em um semiconductor bidimensional convencional (c). Em laranja (elétrons) e azul (buracos) estão mostradas as seqüências de níveis de Landau em função da densidade de portadores n e do campo magnético B . A linha vermelha ilustra medidas de σ_{xy} . A constante e representa a carga do elétron, h é a constante de Planck e g é igual ao valor da degenerescência de vale e de spin. Figura extraída da referência [9].

1.4 – Estudos experimentais de transporte elétrico em grafeno

Desde a descoberta do grafeno isolado em 2005 vários trabalhos surgiram sobre este material. Vamos apresentar um apanhado de trabalhos experimentais que foram desenvolvidos até hoje e que estão ligados à nossa área de interesse que é o transporte elétrico em grafeno. Obviamente existe um grande número de trabalhos teóricos que tratam de transporte em grafeno, no entanto decidimos focar na área experimental que, além de ser nossa área de interesse, serve para mostrar o progresso da pesquisa em grafeno. Vários trabalhos experimentais sobre a produção de amostra de grafeno e trabalhos que utilizam outras técnicas que não técnicas de transporte para estudar as propriedades do grafeno também não serão mencionados, mas existem em grande número na literatura.

A história do estudo de transporte elétrico em grafeno começou nos primeiros trabalhos em grafeno que apresentaram medidas do efeito Hall quântico anômalo e de oscilações de Schubnikov-de Haas em amostras de monocamada [10, 11] e de bicamada [9] de grafeno. Um fato interessante é que, sob ação de campos magnéticos muito elevados ($B \sim 30\text{T}$), foi possível observar o efeito Hall quântico em amostras de grafeno à temperatura ambiente [12]. Campos magnéticos elevados também foram usados para levantar as degenerescências de spin e de vale dos primeiros níveis de Landau em medidas de efeito Hall

quântico em monocamadas [13, 14] e bicamadas [15] de grafeno. A ação de *gates* laterais em amostras no regime Hall quântico foi estudada por Molitor et al. [16]

Várias propriedades das amostras de grafeno que estão relacionadas às propriedades de transporte nesse material foram estudadas nos últimos anos. As várias fontes de espalhamento dos portadores de carga em amostras de grafeno e os efeitos desse espalhamento no mínimo de condutividade e na mobilidade das amostras foram estudados em vários trabalhos [17- 21]. A influência da superfície do SiO₂, que está em contato com o grafeno, em suas propriedades de transporte também foi investigada [22- 25]. Além do substrato, o que também pode ter influência sobre o transporte em dispositivos de grafeno são os contatos metálicos feitos ao grafeno, essa influência foi relatada nas referências [26- 30]. Alguns trabalhos se dedicaram a investigar a distribuição de carga na superfície do grafeno principalmente próximo do ponto de neutralidade de carga e revelaram que esta distribuição é bastante não-homogênea resultando na formação de poças de elétrons e de buracos ao longo do grafeno [31- 33].

O ambiente em que está a amostra de grafeno pode alterar suas propriedades. Como já foi ressaltado o substrato influencia as propriedades de transporte do grafeno. Dessa forma alguns trabalhos buscaram depositar o grafeno sobre superfícies diferentes do óxido de silício, como, por exemplo, mica [34], nitreto de boro [35] e outras [36]. Além do substrato sobre o qual o grafeno é colocado, também foi estudada a influência de impurezas ou de algum material cobrindo o grafeno. A ação de impurezas ionizadas nas propriedades de transporte do grafeno foi estudada usando uma solução iônica sobre o grafeno [37]. Cobrindo o grafeno com líquidos ou sólidos de constantes dielétricas diversas foi possível estudar o efeito do ambiente dielétrico sobre as propriedades do grafeno [36, 38].

Uma rota interessante para eliminar as influências do substrato nas propriedades de transporte do grafeno foi a fabricação de amostras de grafeno suspenso. Para construir este tipo de amostra o grafeno é depositado sobre o substrato de SiO₂, contatos metálicos são depositados no floco de grafeno e em seguida o substrato é corroído na região em baixo do grafeno. Com isso, o grafeno fica suspenso sobre o substrato, sustentado apenas pelos contatos metálicos. Neste tipo de amostra foram obtidas as maiores mobilidades observadas em grafeno [39- 41]. Como consequência da alta mobilidade, foi possível fazer observações de efeito Hall quântico fracionário nessas amostras de grafeno suspenso [42- 44].

Um trabalho interessante realizado em bicamada de grafeno apresenta uma amostra suspensa sobre a qual construiu-se um *gate* superior, também suspenso, que permite a aplicação de um campo elétrico perpendicular à bicamada suspensa [45]. Com essa

configuração foi possível observar a abertura de um gap na bicamada pela ação do campo elétrico perpendicular a ela e também o levantamento da degenerescência dos primeiros níveis de Landau, quando no regime Hall quântico. Outros trabalhos já haviam demonstrado a abertura do gap na bicamada de grafeno pela ação do campo elétrico perpendicular utilizando *gates* superiores [46, 47], mas não em amostras suspensas.

O uso de *gates* superiores, em conjunto com o *gate* do substrato, permitiu o estudo de várias propriedades de junção p-n em flocos de grafeno. Com o top *gate* controlando localmente a densidade de carga no grafeno é possível alternar regiões com densidades de carga diferentes que podem ser de mesmo tipo, p-p, n-n, ou de tipos diferentes, p-n. Varias propriedades interessantes surgem nesses sistemas [48- 52]. Um fenômeno interessante que ocorre em junções p-n de grafeno devido ao fato de os portadores de carga no grafeno serem quase-partículas quirais sem massa é o tunelamento de Klein [53, 54]. Outras propriedades interessantes que foram medidas em amostras com top *gate* foram a capacitância quântica em amostras de monocamada [55] e a compressibilidade eletrônica em amostras de bicamada [56, 57].

Um tipo de dispositivo de grafeno que atrai grande interesse da comunidade científica é a nanofita de grafeno. O fato de o grafeno ser um semicondutor de gap nulo se apresenta como um obstáculo na sua utilização na construção de transistors com boa relação ligado/desligado. As nanofitas de grafeno, no entanto, devido ao confinamento lateral, podem apresentar um gap de energia e assim são boas candidatas para o uso na construção de transistores de grafeno. Há uma grande quantidade de trabalhos que estudam as características de transporte das nanofitas de grafeno construídas usando técnicas de litografia de feixe de elétrons [58- 68]. Esse tipo de nanofita, no entanto, não têm bordas bem definidas e por isso o seu comportamento elétrico é bastante influenciado pela desordem das bordas. Pelo fato das nanofitas parecerem tão promissoras para aplicações futuras muitos métodos têm sido estudados com o intuito de produzir nanofitas de grafeno com bordas de orientação cristalográfica atômica bem definida. Algumas técnicas tentam derivar as nanofitas utilizando soluções químicas que produzem nanofitas a partir de flocos de grafeno [69, 70]. Outras tentativas utilizam nanofios como máscara de corrosão [71] combinam a litografia de feixe de elétrons com uma corrosão química para estreitar mais a nanofita [72], ou realizam a litografia para definir a fita utilizando um microscópio de varredura por tunelamento [73]. Existe também um trabalho que produz nanofitas a partir de moléculas que formam uma cadeia linear e que, através de um tratamento térmico, se transforma em uma nanofita bastante estreita e bem definida [74]. Por fim, há trabalhos que derivam as nanofitas de grafeno de

nanotubos de carbono. Um deles faz isso abrindo e desenrolando o nanotubo de carbono [75] o outro corroi o nanotubo deixando intacto apenas uma nanofita que é a parte do tubo em contato com o substrato [76].

O uso de grafeno como transistor de efeito de campo – FET, *field effect transistor* – vem sendo estudado e vários trabalhos tentam construir FETs utilizando técnicas diferentes de forma a otimizar o seu funcionamento [77- 81].

Vários trabalhos foram feitos em amostras de pontos quânticos de grafeno fabricados por litografia de feixe de elétrons. Estes trabalhos exploram fenômenos físicos básicos relacionados ao confinamento dos portadores de carga nessas estruturas [82- 87].

Outros trabalhos que estudam fenômenos físicos interessantes associados ao transporte em sistemas de grafeno são: o estudo de grafeno contactado com supercondutores [88], os estudos de ruído de tiro (*shot noise*) em grafeno [89, 90], os estudos de efeito Aharonov-Bohm em anéis de grafeno [91- 93] e estudos de propriedades termoelétricas do grafeno [94].

Modificações químicas no grafeno também têm sido bastante exploradas nos últimos anos. Usaram-se moléculas [95, 96], metais [97] e nano-partículas [98] para estudar as modificações nas propriedades do grafeno pela interação com esses materiais. A modificação do grafeno através de sua interação com o hidrogênio, chamada de hidrogenação, é capaz de transformar o grafeno em um material diferente, chamado de grafano, e que tem propriedades isolantes [99, 100]. Mais recentemente, também foi realizada a fluorinização do grafeno, que é a ligação do grafeno ao fluor [101, 102].

Muitos outros trabalhos estudaram propriedades mecânicas e estruturais do grafeno, além de propriedades óticas e químicas, mas estão fora do escopo desse pequeno panorama.

1.5 – Conclusão

A dispersão de energia incomum e sua natureza bidimensional rendem ao grafeno um lugar de destaque na física de matéria condensada.

Nos primeiros estudos de grafeno dispositivos muito simples na forma de ponte Hall foram usados. Hoje, já foram feitos dispositivos de grafeno suspenso, em forma de nanofitas e em forma de pontos quânticos, dentre outros. Isso mostra que a pesquisa de transporte elétrico em grafeno avançou bastante e ainda apresenta várias possibilidades e rotas de investigação.

1.6 – Referências

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. (Imperial College Press, London, 1998).
- [2] A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, and A. Geim, The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109(2009).
- [3] A.K. Geim, and K.S. Novoselov, The Rise of Graphene. *Nature Mat.* **6**, 183(2007).
- [4] M. Katsnelson, and K. Novoselov, Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics. *Solid State Comm.* **143**, 3(2007).
- [5] 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. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124(2007).
- [6] 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.* **4**, 144(2007).
- [7] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*. (Cambridge University Press, Cambridge e New York, 1995).
- [8] C.W.J. Beenakker and H. van Houten, Quantum Transport in Semiconductor Nanostructures. *Solid State Phys.* **44**, 1(1991).
- [9] K.S. Novoselov, E. McCann, S.V. Morozov, V.I. Fal’ko, M.I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, and A.K. Geim, Unconventional quantum Hall effect and Berry’s phase of 2π in bilayer graphene. *Nat. Phys.* **2**, 177(2006).

- [10] 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* **438**, 197(2005).
- [11] 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* **438**, 201(2005).
- [12] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, and A.K. Geim, Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science* **315**, 1379(2007).
- [13] Y. Zhang, Z. Jiang, J. Small, M. Purewal, Y.-W. Tan, M. Fazlollahi, J. Chudow, J. Jaszczak, H. Stormer, and P. Kim, Landau-Level Splitting in Graphene in High Magnetic Fields. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 136806(2006).
- [14] Z. Jiang, Y. Zhang, H. Stormer, and P. Kim, Quantum Hall States near the Charge-Neutral Dirac Point in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 106802(2007).
- [15] Y. Zhao, P. Cadden-Zimansky, Z. Jiang, and P. Kim, Symmetry Breaking in the Zero-Energy Landau Level in Bilayer Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 066801(2010).
- [16] F. Molitor, J. Güttinger, C. Stampfer, D. Graf, T. Ihn, and K. Ensslin, Local gating of a graphene Hall bar by graphene side gates. *Phys. Rev. B* **76**, 245426(2007).
- [17] Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. Hwang, S. Das Sarma, H. Stormer, and P. Kim, Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246803(2007).
- [18] J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M.S. Fuhrer, E.D. Williams, and M. Ishigami, Charged-impurity scattering in graphene. *Nat. Phys.* **4**, 377(2008).
- [19] W. Zhu, V. Perebeinos, M. Freitag, and P. Avouris, Carrier scattering, mobilities, and electrostatic potential in monolayer, bilayer, and trilayer graphene. *Phys. Rev. B* **80**, 235402(2009).
- [20] M. Monteverde, C. Ojeda-Aristizabal, R. Weil, K. Bennaceur, M. Ferrier, S. Guéron, C. Glattli, H. Bouchiat, J.N. Fuchs, and D.L. Maslov, Transport and Elastic Scattering Times as Probes of the Nature of Impurity Scattering in Single-Layer and Bilayer Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 126801(2010).
- [21] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, and A.K. Geim, Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 16602(2008).
- [22] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M.S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nano.* **3**, 206(2008).

- [23] J.-H. Chen, C. Jang, M. Ishigami, S. Xiao, W.G. Cullen, E.D. Williams, and M.S. Fuhrer, Diffusive charge transport in graphene on SiO₂. *Solid State Comm.* **149**, 1080(2009).
- [24] V. Geringer, M. Liebmann, T. Echtermeyer, S. Runte, M. Schmidt, R. Rückamp, M. Lemme, and M. Morgenstern, Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 076102 (2009).
- [25] Y. Shi, X. Dong, P. Chen, J. Wang, and L.-J. Li, Effective doping of single-layer graphene from underlying SiO₂ substrates. *Phys. Rev. B* **79**, 115402(2009).
- [26] B. Huard, N. Stander, J. Sulpizio, and D. Goldhaber-Gordon, Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene. *Phys. Rev. B* **78**, 121402(2008).
- [27] E.J.H. Lee, K. Balasubramanian, R.T. Weitz, M. Burghard, and K. Kern, Contact and edge effects in graphene devices. *Nature Nano.* **3**, 486(2008).
- [28] P. Blake, R. Yang, S.V. Morozov, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, A.A. Zhukov, R.R. Nair, I.V. Grigorieva, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, Influence of metal contacts and charge inhomogeneity on transport properties of graphene near the neutrality point. *Solid State Comm.* **149**, 1068(2009).
- [29] R.S. Sundaram, C. Gomez-Navarro, E.J.H. Lee, M. Burghard, and K. Kern, Noninvasive metal contacts in chemically derived graphene devices. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 223507(2009).
- [30] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, A. Hadipour, T. Vosch, M.H. van der Veen, M.M. Heyns, B.F. Sels, and S. De Gendt, Modified, semiconducting graphene in contact with a metal: Characterization of the Schottky diode. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 163101(2010).
- [31] 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.* **4**, 144(2007).
- [32] S. Cho and M. Fuhrer, Charge transport and inhomogeneity near the minimum conductivity point in graphene. *Phys. Rev. B* **77**, 081402(2008).
- [33] Y. Zhang, V.W. Brar, C. Girit, A. Zettl, and M.F. Crommie, Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene. *Nature Phys.* **5**, 722(2009).
- [34] C.H. Lui, L. Liu, K.F. Mak, G.W. Flynn, and T.F. Heinz, Ultraflat graphene. *Nature* **462**, 339-41(2009).
- [35] 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 Nano.* **5**, 722(2010).

- [36] L. Ponomarenko, R. Yang, T. Mohiuddin, M. Katsnelson, K. Novoselov, S. Morozov, A. Zhukov, F. Schedin, E. Hill, and A. Geim, Effect of a High- κ Environment on Charge Carrier Mobility in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 206603(2009).
- [37] F. Chen, J. Xia, J. and N. Tao, Ionic screening of charged-impurity scattering in graphene. *Nano Lett.* **9**, 1621(2009).
- [38] F. Chen, J. Xia, D.K. Ferry, and N. Tao, Dielectric screening enhanced performance in graphene FET. *Nano Lett.* **9**, 2571(2009).
- [39] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Comm.* **146**, 351(2008).
- [40] K. Bolotin, K. Sikes, J. Hone, H. Stormer, and P. Kim, Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 096802(2008).
- [41] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E.Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nano.* **3**, 491(2008).
- [42] X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, and E.Y. Andrei, Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene. *Nature* **462**, 192(2009).
- [43] K.I. Bolotin, F. Ghahari, M.D. Shulman, H.L. Stormer, and P. Kim, Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene. *Nature* **462**, 196(2009).
- [44] F. Ghahari, Y. Zhao, P. Cadden-Zimansky, K. Bolotin, and P. Kim, Measurement of the $\nu = 1/3$ fractional quantum Hall energy gap in suspended graphene. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 046801(2011)
- [45] R.T. Weitz, M.T. Allen, B.E. Feldman, J. Martin, and A. Yacoby, Broken-Symmetry States in Doubly Gated Suspended Bilayer Graphene. *Science* **330**, 812(2010).
- [46] J.B. Oostinga, H.B. Heersche, X. Liu, A.F. Morpurgo, and L.M.K. Vandersypen, Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nature Mat.* **7**, 151(2008).
- [47] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M.C. Martin, A. Zettl, M.F. Crommie, Y.R. Shen, and F. Wang, Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* **459**, 820(2009).
- [48] B. Huard, J. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang, and D. Goldhaber-Gordon, Transport Measurements Across a Tunable Potential Barrier in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 236803(2007).
- [49] P. Jarillo-herrero, B. Özyilmaz, P. Jarillo-Herrero, D. Efetov, and P. Kim, Electronic transport in locally gated graphene nanoconstrictions. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192107(2007).

- [50] J. Williams, L. DiCarlo, and C. Marcus, Quantum Hall effect in a gate-controlled pn junction of graphene. *Science* **317**, 638(2007).
- [51] B. Özyilmaz, P. Jarillo-Herrero, D. Efetov, D. Abanin, L. Levitov, and P. Kim, Electronic Transport and Quantum Hall Effect in Bipolar Graphene p–n–p Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 166804(2007).
- [52] J. Velasco, G. Liu, L. Jing, P. Kratz, H. Zhang, W. Bao, M. Bockrath, and C.N. Lau, Probing charging and localization in the quantum Hall regime by graphene p–n–p junctions. *Phys. Rev. B* **81**, 121407(2010).
- [53] N. Stander, B. Huard, and D. Goldhaber-Gordon, Evidence for Klein Tunneling in Graphene p–n Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 026807(2009).
- [54] A.F. Young and P. Kim, Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions. *Nature Phys.* **5**, 222(2009).
- [55] S. Dröscher, P. Roulleau, F. Molitor, P. Studerus, C. Stampfer, K. Ensslin, and T. Ihn, Quantum capacitance and density of states of graphene. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 152104(2010).
- [56] E. Henriksen, and J. Eisenstein, Measurement of the electronic compressibility of bilayer graphene. *Phys. Rev. B* **82**, 041412(2010).
- [57] 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 gapped bilayer graphene. arXiv:1004.5556v2
- [58] Z. Chen, Y. Lin, M. Rooks, and P. Avouris, Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E* **40**, 228(2007).
- [59] M. Han, B. Özyilmaz, M.Y. Han, Y. Zhang, and P. Kim, Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805(2007).
- [60] Y.-M. Lin, V. Perebeinos, Z. Chen, and P. Avouris, Electrical observation of subband formation in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **78**, 161409(2008).
- [61] F. Molitor, A. Jacobsen, C. Stampfer, J. Güttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, Transport gap in side-gated graphene constrictions. *Phys. Rev. B* **79**, 075426 (2009).
- [62] C. Stampfer, J. Güttinger, S. Hellmüller, F. Molitor, K. Ensslin, and T. Ihn, Energy Gaps in Etched Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056403(2009).
- [63] K. Todd, H.-T. Chou, S. Amasha, and D. Goldhaber-Gordon, Quantum dot behavior in graphene nanoconstrictions. *Nano Lett.* **9**, 416(2009).
- [64] J. Bai, R. Cheng, F. Xiu, L. Liao, M. Wang, A. Shailos, K.L. Wang, Y. Huang, and X. Duan, Very large magnetoresistance in graphene nanoribbons. *Nature Nano.* **5**, 655(2010).

- [65] P. Gallagher, K. Todd, and D. Goldhaber-Gordon, Disorder-induced gap behavior in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **81**, 115409(2010).
- [66] M.Y. Han, J.C. Brant, and P. Kim, Electron Transport in Disordered Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 056801(2010).
- [67] F. Molitor, C. Stampfer, J. Güttinger, A. Jacobsen, T. Ihn, and K. Ensslin, Energy and transport gaps in etched graphene nanoribbons. *Semic. Sci. Tech.* **25**, 034002(2010).
- [68] B. Terrés, J. Dauber, C. Volk, S. Trellenkamp, U. Wichmann, and C. Stampfer, Energy gaps in graphene nano-constrictions with different aspect ratios. arXiv:1011.2091 (2010).
- [69] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **319**,
- [70] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206803(2008).
- [71] G. Xu, J. Bai, C.M. Torres, E.B. Song, J. Tang, Y. Zhou, X. Duan, Y. Zhang, and K.L. Wang, Low-noise submicron channel graphene nanoribbons. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 073107(2010).
- [72] X. Wang and H. Dai, Etching and narrowing of graphene from the edges. *Nat. Chem.* **2**, 661(2010).
- [73] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, and L.P. Biró, Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography. *Nature Nano.* **3**, 397(2008).
- [74] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A.P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature* **466**, 470(2010).
- [75] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, and J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* **458**, 872(2009).
- [76] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* **458**, 877(2009).
- [77] I. Meric, M.Y. Han, A.F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, and K.L. Shepard, Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors. *Nature Nano.* **3**, 654(2008).
- [78] D.B. Farmer, Y.-M. Lin and P. Avouris, Graphene field-effect transistors with self-aligned gates. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 013103(2010).

- [79] L. Liao, Y.-C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K.L. Wang, Y. Huang, and X. Duan, High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature* **467**, 305-308(2010).
- [80] J.F. Tian, L. a Jauregui, G. Lopez, H. Cao, and Y.P. Chen, Ambipolar graphene field effect transistors by local metal side gates. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 263110(2010).
- [81] H. Wang, Y. Wu, C. Cong, J. Shang, and T. Yu, Hysteresis of Electronic Transport in Graphene Transistors. *ACS nano* **4**, 7221(2010).
- [82] L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots. *Science* **320**, 356(2008).
- [83] C. Stampfer, E. Schurtenberger, F. Molitor, J. Güttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, Tunable graphene single electron transistor. *Nano Lett.* **8**, 2378(2008).
- [84] J. Güttinger, C. Stampfer, F. Libisch, T. Frey, J. Burgdörfer, T. Ihn, and K. Ensslin, Electron-Hole Crossover in Graphene Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 046810(2009).
- [85] S. Schnez, F. Molitor, C. Stampfer, J. Güttinger, I. Shorubalko, T. Ihn, and K. Ensslin, Observation of excited states in a graphene quantum dot. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 012107(2009).
- [86] S. Schnez, J. Güttinger, M. Huefner, C. Stampfer, K. Ensslin, and T. Ihn, Imaging localized states in graphene nanostructures. *Phys. Rev. B* **82**, 165445(2010).
- [87] L.J. Wang, H.O. Li, Z. Su, T. Tu, G. Cao, C. Zhou, X.J. Hao, G.C. Guo, and G.P. Guo, Molecule States in a Gate Tunable Graphene Double Quantum Dot. *arXiv:1011.5347*(2010).
- [88] H.B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J.B. Oostinga, L.M.K. Vandersypen, and A.F. Morpurgo, Bipolar supercurrent in graphene. *Nature* **446**, 56(2007).
- [89] L. DiCarlo, J.R. Williams, Y. Zhang, D.T. McClure, and C.M. Marcus, Shot Noise in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 156801(2008).
- [90] R. Danneau, F. Wu, M. Craciun, S. Russo, M. Tomi, J. Salmilehto, A. Morpurgo, and P. Hakonen, Shot Noise in Ballistic Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196802(2008).
- [91] S. Russo, J. Oostinga, D. Wehenkel, H. Heersche, S. Sobhani, L. Vandersypen, and A. Morpurgo, Observation of Aharonov-Bohm conductance oscillations in a graphene ring. *Phys. Rev. B* **77**, 085413(2008).
- [92] J.S. Yoo, Y.W. Park, V. Skákalová, and S. Roth, Shubnikov–de Haas and Aharonov Bohm effects in a graphene nanoring structure. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 143112(2010).
- [93] M. Huefner, F. Molitor, A. Jacobsen, A. Pioda, C. Stampfer, K. Ensslin, and T. Ihn, The Aharonov–Bohm effect in a side-gated graphene ring. *New J. Phys.* **12**, 043054(2010).
- [94] Y. Zuev, W. Chang and P. Kim, Thermoelectric and Magnetothermoelectric Transport Measurements of Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096807(2009).

- [95] T.O. Wehling, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, E.E. Vdovin, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, and A.I. Lichtenstein, Molecular doping of graphene. *Nano Lett.* **8**, 173(2008).
- [96] D.B. Farmer, R. Golizadeh-Mojarad, V. Perebeinos, Y.-M. Lin, G.S. Tulevski, J.C. Tsang, and P. Avouris, Chemical doping and electron-hole conduction asymmetry in graphene devices. *Nano Lett.* **9**, 388(2009).
- [97] Y. Ren, S. Chen, W. Cai, Y. Zhu, C. Zhu, and R.S. Ruoff, Controlling the electrical transport properties of graphene by in situ metal deposition. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 053107(2010).
- [98] D. Wang, X. Liu, L. He, Y. Yin, D. Wu, and J. Shi, Manipulating Graphene Mobility and Charge Neutral Point with Ligand-Bound Nanoparticles as Charge Reservoir. *Nano Lett.* **10**, 4989(2010).
- [99] S. Ryu, M.Y. Han, J. Maultzsch, T.F. Heinz, P. Kim, M.L. Steigerwald, and L.E. Brus, Reversible basal plane hydrogenation of graphene. *Nano Lett.* **8**, 4597(2008).
- [100] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, and K.S. Novoselov, Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science* **323**, 610(2009).
- [101] J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins, M.K. Zalalutdniov, J.W. Baldwin, J.C. Culbertson, P.E. Sheehan, and E.S. Snow, Properties of Fluorinated Graphene Films. *Nano Lett.* **10**, 3001(2010).
- [102] R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A.S. Mayorov, S. Yuan, M.I. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, I.V. Grigorieva, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small* **6**, 2877(2010).

Capítulo 2

Fabricação de dispositivos de grafeno

2.1 – Introdução

Neste capítulo faremos uma breve descrição dos processos usados na produção de amostras de grafeno e de fabricação de dispositivos a partir dessas amostras.

O processo de obtenção de amostras de grafeno sobre o substrato é um processo que foi introduzido em 2005 [1, 2] e desenvolvido de forma pioneira no Brasil como parte dessa tese. Informações obtidas em interações com os grupos de pesquisa pioneiros na pesquisa de grafeno no mundo e conhecimentos adquiridos por membros de nosso grupo de pesquisa durante etapas de doutorado sanduíche no grupo de Manchester, do Professor Andre Geim, e no grupo de Columbia, do professor Philip Kim, foram importantes para acelerar o aperfeiçoamento de processos de obtenção de flocos de grafeno de boa qualidade e de processos de fabricação de dispositivos, que já haviam previamente sido realizados por nós.

Além do conhecimento adquirido nos últimos anos, a manutenção e expansão da infra-estrutura dos laboratórios de pesquisa do departamento de física da UFMG foram fundamentais para a evolução da pesquisa em transporte elétrico em grafeno neste departamento. Contamos com um microscópio eletrônico equipado com sistema de geração de padrões nanométricos que é dedicado à litografia. Temos à disposição um ambiente de sala limpa com todos os equipamentos necessários para as várias etapas de fabricação de um dispositivo de grafeno e contamos com colaborações com outros grupos de pesquisa do departamento para realizar medidas de caracterização de nossas amostras usando técnicas que não são de medidas magneto-elétricas, como AFM e espectroscopia Raman.

O processo de fabricação dos dispositivos de grafeno para medidas elétricas envolve as etapas de obtenção das amostras de grafeno, de fabricação e de montagem dos dispositivos.

2.2 – *Fabricação de dispositivos de grafeno*

2.2.1 – *Obtenção de amostras*

Atualmente somos capazes de produzir corriqueiramente amostras de grafeno de tamanhos variados, adequados para o uso na produção de dispositivos, ou seja, com dimensões da ordem de dezenas de micrometros. A situação atual representa uma evolução marcante em relação ao início da pesquisa em 2006, quando não sabíamos nada sobre como produzir o grafeno e as primeiras tentativas geraram flocos de grafeno muito pequenos, que não chegavam à 10 μ m.

O método que usamos para obter o grafeno sobre o substrato é conhecido como esfoliação ou clivagem micromecânica ou método da fita adesiva. Ele consiste basicamente em esfoliar repetidamente um floco de grafite, utilizando uma fita adesiva, até que este fique bem fino e em seguida transferi-lo para um substrato para que algum pedaço de grafeno fique aderido ao substrato. De fato o processo seqüencial de clivagem gera alguns flocos de poucas camadas que ficam soltos sobre a fita sendo transferidos para o substrato.

A esfoliação do grafite é feita usando uma fita adesiva da seguinte forma: colamos um floco de grafite na fita adesiva e dobramos a fita de forma que a região em que está o grafite fique em contato com uma região em que não há grafite. Dessa forma, ao desdobrar a fita o grafite se divide. Repetimos esse processo várias vezes até que apenas pedaços bem finos de grafite estejam grudados na fita adesiva. Pressionamos a fita com o grafite esfoliado sobre um substrato previamente limpo e esfregamos levemente a fita sobre o substrato por alguns minutos. Em seguida removemos lentamente a fita do substrato e ele está pronto para a observação sob um microscópio óptico para a busca por grafeno.

Embora o processo de esfoliação seja muito simples não foi fácil encontrar o melhor jeito de realizá-lo de forma a obter boas amostras de grafeno. Vários detalhes foram variados até aperfeiçoarmos completamente o processo. Qual fita adesiva usar? Como limpar o substrato? Qual a espessura e o tamanho ideal do grafite na fita adesiva para que se obtenham boas amostras de grafeno quando se cola a fita no substrato? Que tipo de grafite utilizar? Essas e outras questões tiveram que ser respondidas através de experimentação e avaliação dos resultados obtidos até chegarmos ao melhor processo.

A primeira questão que tivemos de responder foi a de qual substrato usar. O fato de ser possível visualizar o grafeno, que é uma camada monoatômica de carbono, com um

microscópio ótico está ligado diretamente ao substrato que é usado. O substrato comumente usado é o de silício coberto com uma camada de dióxido de Si, SiO₂. A espessura do óxido, no entanto, deve ser escolhida de forma que a interferência produzida pela luz refletida nas várias interfaces, Si-SiO₂, SiO₂-grafeno, grafeno-ar, SiO₂-ar, produza um bom contraste entre a região em que há grafeno sobre o substrato e a região em que não há grafeno sobre o substrato [3].

Outros substratos, como o Si coberto por PMMA ou o Si coberto com nitreto de silício dentre outros, podem também ser usados. É preciso apenas determinar a melhor espessura para a camada de isolante sobre o Si para que se obtenha bom contraste entre as regiões com ou sem grafeno quando visualizadas no microscópio. O princípio da visualização é o mesmo que o do substrato de silício com dióxido de silício, a diferença está apenas na constante dielétrica do isolante usado, que deverá ser levada em conta para o cálculo da espessura do isolante que gera maior contraste e conseqüentemente melhor visibilidade. De acordo com a referência [3] espessuras da ordem de 100nm ou 300nm de SiO₂ sobre o Si produzem contraste máximo quando observados sob luz branca.

Nos trabalhos que apresentaremos aqui foi usado apenas o substrato de Si coberto com SiO₂, algumas vezes com o isolante de 100nm e outras vezes com o isolante de 300nm. Atualmente, nosso grupo de pesquisa tem se dedicado a obter grafeno também em outros tipos de substrato como o Si com camada de Nitreto de Silício, Si₃N₄, Arseneto de Gálio, GaAs e grades para microscopia eletrônica de transmissão, TEM.

Para limpar o substrato antes de depositar sobre ele a fita com o grafite esfoliado usamos uma solução conhecida como piranha (H₂SO₄: H₂O₂ na proporção 3:1) e um processo de limpeza com plasma de oxigênio. Primeiramente clivamos os substratos no tamanho apropriado para, em seguida, limpá-los em uma solução piranha por 10 a 15 minutos. Na solução piranha o H₂SO₄ produz uma reação exotérmica de dissociação do H₂O₂ produzindo Oxigênio Livre, altamente reativo, e é bastante eficiente na remoção de resíduos orgânicos da superfície do substrato. Depois disso, os substratos são enxaguados abundantemente com água deionizada e secos com nitrogênio gasoso. A última etapa da limpeza deve ser feita imediatamente antes do momento em que se vai colar a fita com o grafite no substrato. O substrato é colocado na câmara de um equipamento de RIE (*Reactive Ion Etching*) - onde é gerado um plasma de oxigênio que elimina quaisquer vestígios de orgânicos que porventura tenham ficado sobre a amostra. A amostra fica no plasma por 10min. Após este tempo o substrato é retirado da câmara e a fita com o grafite é prontamente colada sobre ele. O Grafite

utilizado em nosso grupo é fornecido através de uma colaboração com a Nacional de Grafite (www.grafite.com) que seleciona cristais de alta qualidade, com grãos cristalinos grandes.

Depois que a fita com o grafite esfoliado é colada sobre o substrato esfregamos uma superfície macia, como a ponta do dedo, sobre a fita. Isso garante que a superfície do grafite realmente entre em contato com a superfície do SiO_2 aumentando a chance de se obter o grafeno. Depois de alguns minutos esfregando a fita devemos removê-la lentamente do substrato. O substrato é então levado para o microscópio ótico onde localizamos os flocos de grafeno que ficaram sobre o substrato.

Localizados os flocos de grafeno que serão usados passamos à etapa de litografia.

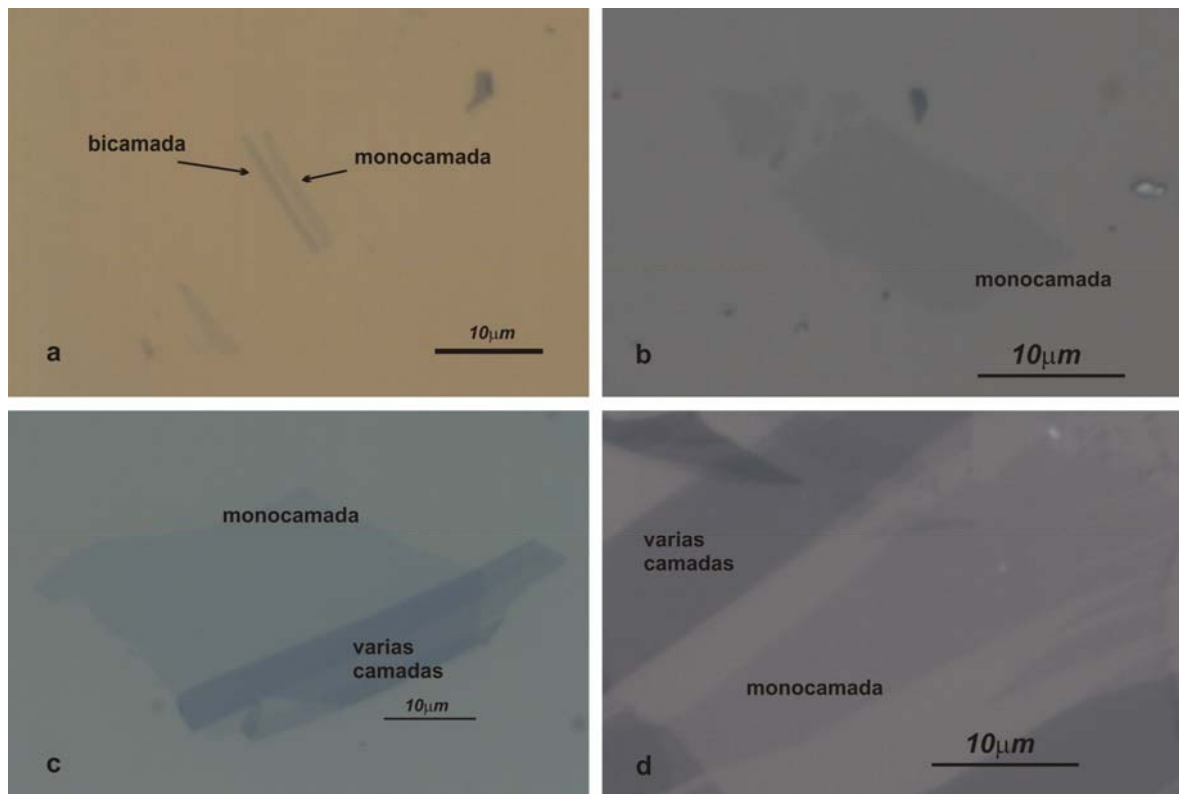


Figura 2.1: Fotos de microscopia ótica de alguns flocos de grafeno sobre substrato. (a) Foto de uns dos primeiros flocos de grafeno que obtivemos em 2006. (b), (c) e (d) mostram flocos obtidos no segundo semestre de 2009 ou primeiro semestre de 2010. É possível perceber a melhora em relação ao tamanho dos flocos de grafeno obtidos. A diferença de coloração nas fotos está relacionada com diferença na iluminação da amostra e/ ou espessura do óxido de silício do substrato.

A figura 2.1 mostra alguns flocos de grafeno que obtivemos em nossos laboratórios. Em 2.1(a) está mostrada uma das primeiras amostras de grafeno que obtivemos em 2006. Mesmo tendo apenas poucos micrometros de tamanho, foi possível obter o espectro Raman dessa amostra o que revelou que ela era formada parte por uma monocamada e parte

por uma bicamada de grafeno. As demais fotos na figura 2.1 são de amostras feitas no primeiro semestre de 2010, pode-se notar a grande evolução de 2006 para 2010 em relação ao tamanho das amostras obtidas.

O desenvolvimento do processo de obtenção de amostras foi fundamental para o estabelecimento da pesquisa em grafeno no departamento de física da UFMG. Participamos em co-autoria dos primeiros trabalhos publicados sobre grafeno por membros do departamento. Em colaboração com o grupo de Espectroscopia Raman do departamento de física da UFMG foram produzidos três trabalhos que estudam as propriedades físicas das amostras de grafeno utilizando técnicas espectroscopia Raman, são eles:

- L. Malard, J. Nilsson, D. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E. Alves, A. Castro Neto, and M. Pimenta, Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering. *Phys. Rev. B* **76**, 201401 (2007) [4].
- D. Mafra, G. Samsonidze, L. Malard, D. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E. Alves, and M. Pimenta, Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering. *Phys. Rev. B* **76**, 233407(2007) [5].
- L.M. Malard, J. Nilsson, D.L. Mafra, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, a H.C. Neto, and M. a Pimenta, Electronic properties of bilayer graphene probed by Resonance Raman Scattering. *Phys. Status Solidi (B)* **245**, 2060(2008) [6].

No primeiro e no terceiro trabalho, a estrutura eletrônica da bicamada de grafeno foi investigada com medidas de espectroscopia Raman ressonante usando lasers de várias energias de excitação e foram medidos os valores dos parâmetros do modelo de Slonczewski-Weiss-McClure para o grafite. Os valores de alguns desses parâmetros diferem significativamente dos valores relatados anteriormente para o grafite, especialmente o que está associado à diferença na massa efetiva de elétrons e buracos.

No segundo trabalho, utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman ressonante para determinar a dispersão, próxima ao ponto de Dirac, de fônons acústicos longitudinais e óticos transversais. Os resultados concordam bem com o esperado para o grafite e com o previsto por diferentes modelos teórico.

2.2.2 – Fabricação de dispositivos por litografia por feixe de elétrons

Quando encontramos no substrato um floco de grafeno apropriado para fazer um dispositivo, marcamos a sua posição em relação a uma das quinas do substrato.

Para realizar a litografia, que é a primeira etapa da fabricação, o primeiro passo é espalhar sobre o substrato e conseqüentemente, sobre o grafeno, um polímero especial que é sensível à irradiação por elétrons. Existem dois tipos desses polímeros: positivos ou negativos. No polímero positivo, a parte do filme polimérico que é exposta ao feixe de elétrons é removida durante a revelação. No polímero negativo, ocorre o inverso, a parte do filme que é exposta ao feixe de elétrons é a parte que permanece sobre o substrato após a revelação.

Nós utilizamos um polímero positivo, o PMMA, que é espalhado sobre o substrato usando uma *spinner*, que gira com velocidade escolhida pelo usuário, em nosso caso 4000rpm. A velocidade de rotação do substrato na *spinner* controla a espessura do filme de PMMA sobre o substrato. A espessura deve ser controlada, pois os parâmetros da exposição ao feixe de elétrons variam com a espessura do filme.

Após a cobertura do substrato com o PMMA, nós o colocamos sobre uma chapa quente por 2min a temperatura de 180°C. Este tempo de cura do polímero serve para remover parte do solvente e também afeta a sua sensibilidade ao feixe de elétrons, portanto deve ser feito de forma correta.

É possível utilizar outros polímeros como, por exemplo, o ZEP, que também é um polímero positivo ao qual temos acesso em nossos laboratórios. O ZEP tem características de resolução semelhantes ao PMMA, mas é mais resistente ao ataque de um plasma de oxigênio, por exemplo. A escolha do polímero mais apropriado deve ser feita de acordo com a etapa de litografia que será realizada. A descrição do processo de litografia é semelhante para qualquer polímero positivo, é necessário apenas ajustar os parâmetros de velocidade de *spinner*, tempo de cura, etc, de acordo com o polímero usado.

O substrato que usamos tem aproximadamente 1cm² de superfície. O grafeno ocupa apenas uma ínfima área em relação à área total do substrato. Por isso, a primeira etapa de litografia sobre o PMMA é a de escrever com o feixe de elétrons um padrão de marcas que chamamos de marcas de alinhamento e que vão servir para alinhar os outros padrões a serem feitos em relação à posição do grafeno no substrato.

O processo de escrita do padrão é feito em um microscópio eletrônico que é ajustado, pelo usuário, da forma apropriada para a litografia a ser realizada. Não vamos

detalhar todos os ajustes que devem ser feitos no microscópio para se realizar uma boa litografia, mas devemos destacar que a escolha de uma corrente de emissão apropriada e um bom ajuste do astigmatismo e do foco do feixe são importantes para o sucesso da litografia, principalmente se padrões submicrométricos forem o objetivo. Em suma para estruturas que devem ser escritas com alta resolução utilizamos baixa corrente de feixe, tipicamente 10-50pA, e alta tensão de aceleração, entre 30-35kV. Para estruturas maiores, como os padrões para colagem dos fios de contato elétrico (*bonding pads*), utilizamos alta corrente de feixe, da ordem 1-2nA, o que reduz muito o tempo necessário para exposição dos padrões.

A exposição do PMMA ao feixe de elétrons do microscópio para escrever um padrão determinado pelo usuário é feita utilizando-se um sistema e um programa de computador, chamado NPGS (*Nanopattern Generation System*). A primeira litografia que realizamos é a de marcas de alinhamento. O padrão de marcas de alinhamento consiste em formas geométrica de tamanhos entre 2 μ m e 8 μ m, espaçadas de 40 μ m, dentro de uma área de aproximadamente 2mm x 2mm, como mostra a figura 2.2. Nesta etapa, não se deve observar o grafeno com o microscópio eletrônico, pois não se pode irradiar a região onde se encontra o grafeno já que isto sensibilizaria o PMMA nessa região. Dessa forma, visualizamos uma quina de referência no substrato da qual sabemos a que distância está o grafeno. Dessa quina, movemos a mesa do microscópio, com o feixe de elétrons desligado, até a posição do grafeno e então habilitamos o *software* de controle do feixe que faz o desenho das marcas de alinhamento.

Depois de sensibilizar o PMMA nas regiões desejadas, o filme é revelado usando uma solução apropriada para o PMMA. Nesse caso é uma solução de MIBK (Metil Isobutil Cetona) e IPA (Alcool Isopropílico), MIBK:IPA na proporção (3:1). Após esse processo, obtemos as marcas de alinhamento em baixo relevo no PMMA.

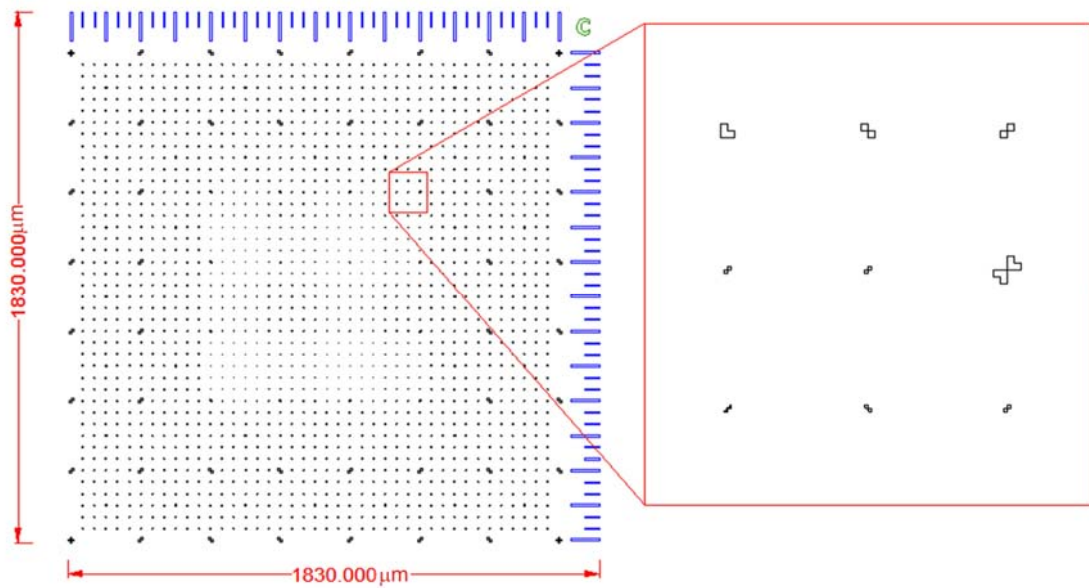


Figura 2.2: Desenho de um dos padrões de marcas de alinhamento utilizados para litografia por feixe de elétrons nas amostras de grafeno. As marcas são necessárias para que se possa alinhar as litografias que serão realizadas à posição exata do flocos de grafeno que queremos utilizar.

A figura 2.3 mostra imagens feitas com um microscópio ótico, em diferentes aumentos, de um flocos de grafeno coberto com PMMA e com as marcas de alinhamento, após a revelação. Essas imagens são utilizadas para alinhar as marcas com aquelas contidas no desenho do dispositivo. Isso é feito utilizando-se o DesignCad, que é o software de desenho usado pelo programa de controle da varredura do feixe de elétrons na litografia. A figura 2.4 mostra algumas imagens, em diferentes aumentos, já superpostas ao desenho das marcas de alinhamento. Ao se fazer a esfoliação, é comum que alguns flocos de grafite também fiquem grudados ao substrato, próximos ao grafeno. O desenho do padrão de contatos elétricos para grafeno deve ser planejado de forma a evitar curtos-circuitos entre dois contatos causados por outros flocos de grafite e/ ou grafeno e para isso é importante ter as imagens das amostras superpostas ao desenho do dispositivo.

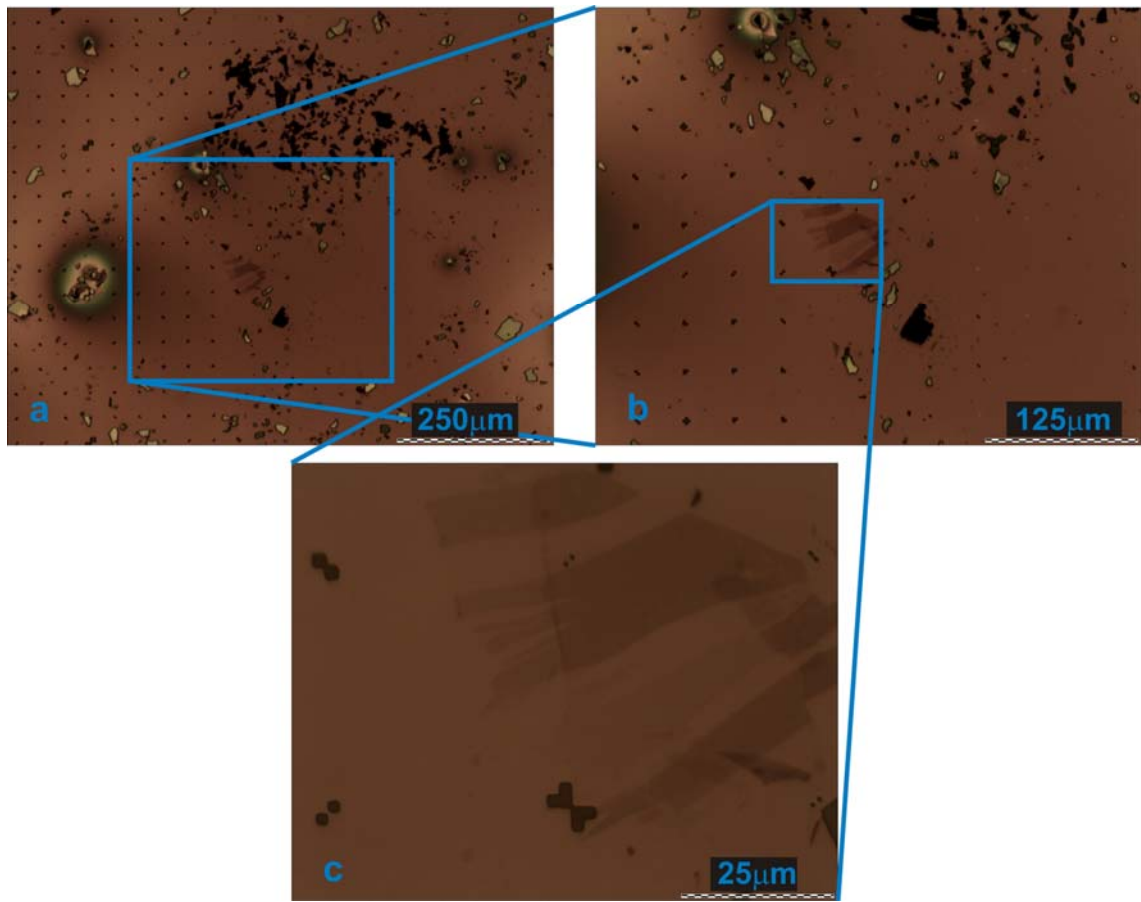


Figura 2.3: Fotos de microscopia ótica em três aumentos diferentes de um substrato com grafeno, coberto por PMMA e com marcas de alinhamento gravadas sobre o PMMA. A correspondência entre as regiões aumentadas está indicada nas fotos. Na foto (a) é possível ver, também, vários pedaços de grafite próximos ao floco de grafeno de interesse.

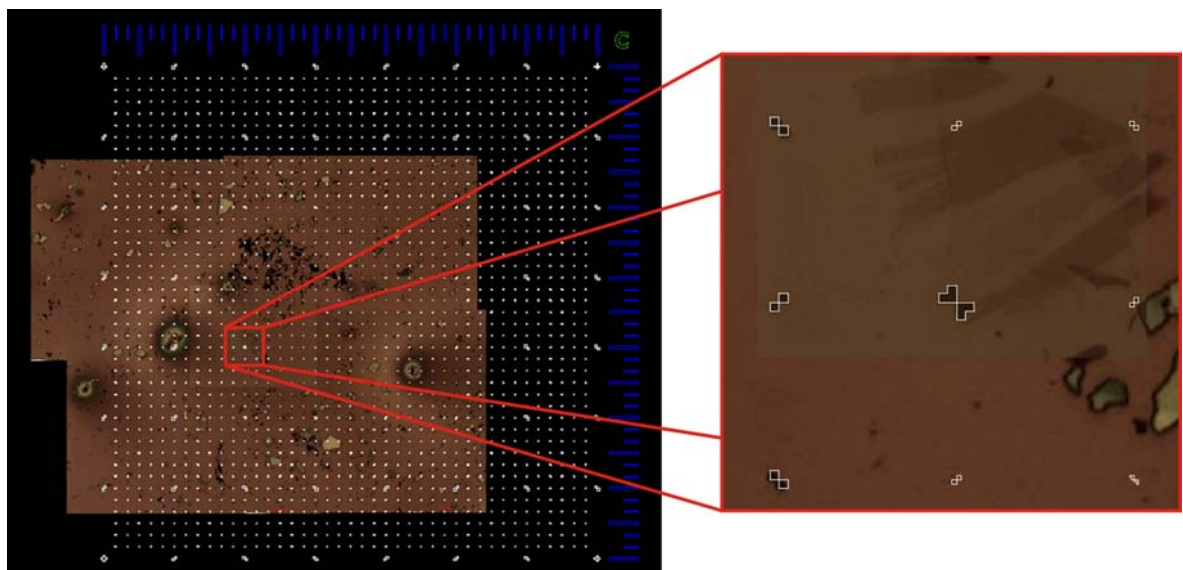


Figura 2.4: Fotos de uma amostra com as marcas de alinhamento reveladas no PMMA encaixadas no desenho correspondente às marcas que foram feitas. A partir das fotos conseguimos saber a posição exata do grafeno em relação às marcas de alinhamento e podemos desenhar qualquer padrão que desejarmos para ser escrito pelo microscópio.

Com as marcas de alinhamento das imagens óticas alinhadas às do desenho, passamos, em seguida, ao desenho dos padrões de contatos elétricos para o grafeno. Este desenho é usado, então, para realizar uma nova litografia por feixe de elétrons obtendo, após a revelação, um padrão para os contatos onde o substrato fica exposto. As partes do substrato que não devem ser metalizadas continuam protegidas pelo PMMA, pois não foram expostas ao feixe de elétrons.

Os metais para os contatos metálicos são depositados sobre o grafeno por evaporação térmica. O substrato é colocado em uma câmara em vácuo e os metais são evaporados controladamente sobre ele. Primeiramente evaporamos uma camada da ordem de 3nm de cromo e, em seguida, uma camada de aproximadamente 40nm de ouro. O cromo é usado apenas para melhorar a adesão do ouro ao SiO₂, por isso a camada de Cr é tão fina. Esta combinação de metais é bastante utilizada para contatos elétricos em grafeno desde os primeiros relatos de medidas elétricas nesse material [2].

Um ponto a ser ressaltado é que a obtenção de contatos de boa qualidade sobre o grafeno também demandou a fabricação de várias amostras até chegarmos ao procedimento ideal. No caso é essencial fazer a evaporação quando o vácuo do sistema de evaporação encontra-se em pelo menos 1×10^{-6} Torr e deve-se expor o grafeno ao fluxo de Cr apenas depois do cadinho ter sido aquecido e o fluxo ter estabilizado. Isso evita a deposição de contaminantes sobre o grafeno durante a evaporação dos contatos.

Em seguida, é realizada a etapa chamada de *lift-off*, em que o substrato é colocado dentro de um solvente para o PMMA (acetona) e quando o PMMA se dissolve a camada de metal que está sobre ele é removida do substrato e apenas o metal que está em contato direto com o substrato e/ou grafeno fica grudado.

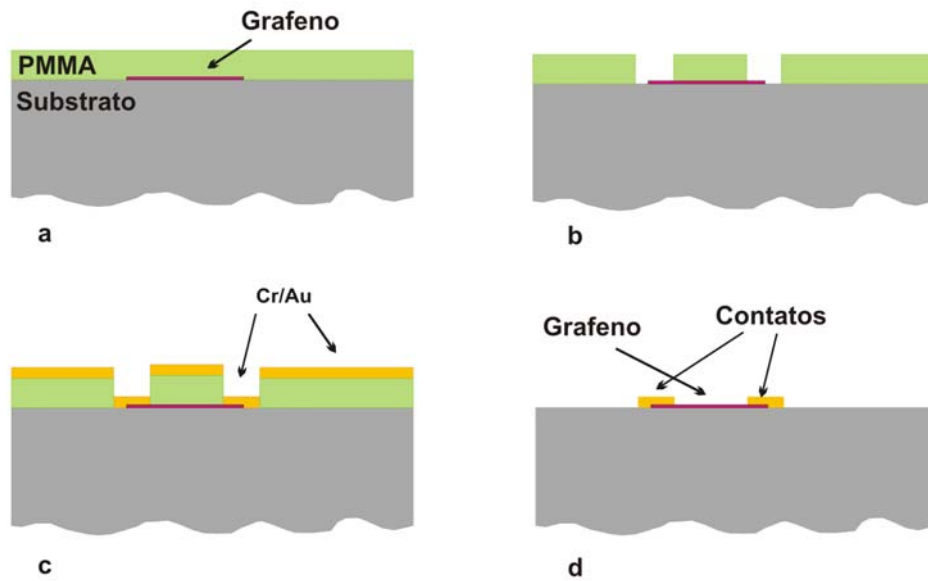


Figura 2.5: Esquema das etapas de fabricação pelas quais passa uma amostra na qual se depositam contatos metálicos. Em (a) o substrato e o floco de grafeno estão cobertos pelo PMMA e o substrato está pronto para a litografia. Na parte (b) a amostra já passou pela litografia e pela revelação. As partes do grafeno e do substrato que deverão receber o metal estão expostas enquanto a parte em que não deve haver metal está protegida. Em (c) os contatos metálicos já foram evaporados no substrato e ele está todo coberto pelo filme metálico. (d) exhibe a amostra com os contatos metálicos prontos. O PMMA foi removido com acetona e levou consigo a parte do filme metálico que estava depositada sobre ele.

Na figura 2.5 estão esquematizadas as várias etapas do processo de fabricação de contatos elétricos sobre o grafeno. A figura 2.6 mostra o desenho realizado utilizando o software DesignCad do padrão de contatos que foi gravado na amostra cuja foto aparece na figura 2.4. As fotos usadas para localizar o grafeno no padrão de alinhamento foram removidas para facilitar a visualização do padrão de contatos. Na figura 2.7 mostramos fotos de uma amostra em alguns dos estágios da fabricação descritos anteriormente.

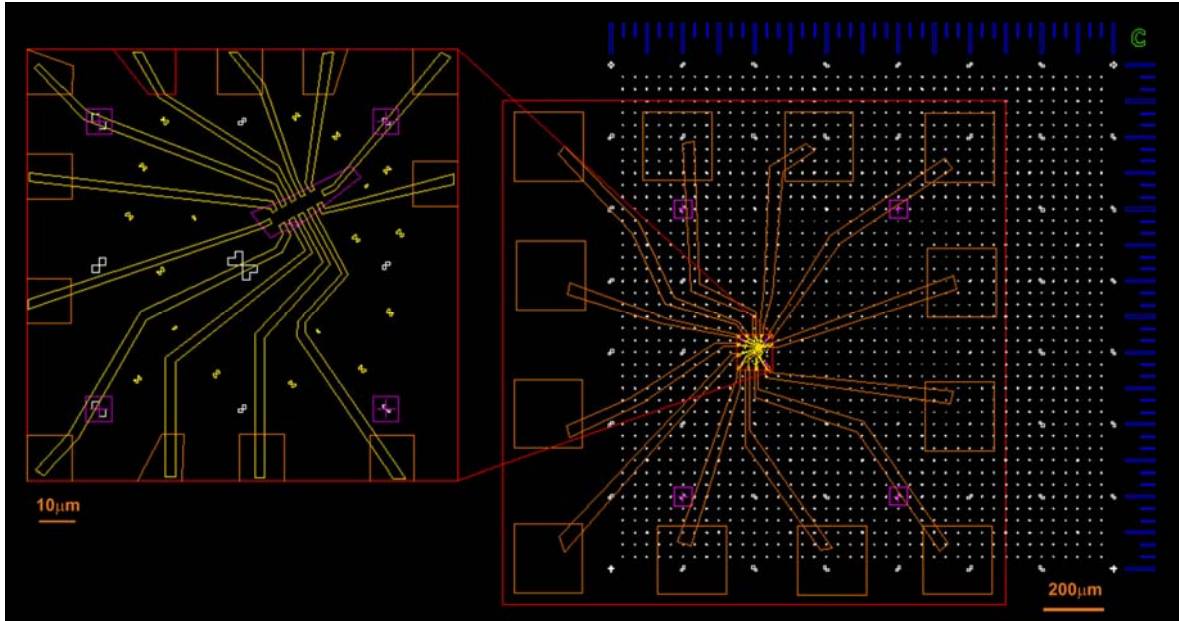


Figura 2.6: Desenho do padrão de contatos elétricos usado para a litografia em uma de nossas amostras. À direita aparece o desenho completo e a esquerda uma ampliação da região em que está o grafeno. Os quadrados maiores em laranja na parte direita do desenho servem para conectar o fio que conecta o dispositivo ao porta-amostra. Apesar de as trilhas e contatos aparecerem apenas como contorno no desenho, o software que controla o feixe de elétrons na litografia interpreta que os polígonos devem ser preenchidos quando eles são desenhados com o tipo correto de linha. As partes desenhadas em laranja são feitas usando um aumento de 45x no microscópio e os padrões em amarelo, aumentados à esquerda, são escritos em um aumento de 700x.

Após depositar os contatos pode ser necessário realizar uma nova litografia para definir um padrão para corrosão de partes específicas do grafeno usado no dispositivo ou de eventuais pedaços de grafeno/grafite que estejam curto-circuitando dois ou mais contatos elétricos. Por exemplo, na figura 2.7(b, d) podemos perceber que há um grande pedaço de grafite de poucas camadas, na parte superior da foto, que está curto-circuitando vários contatos elétricos. Além disso, desejamos que o grafeno do dispositivo seja corroído na forma de uma ponte Hall.

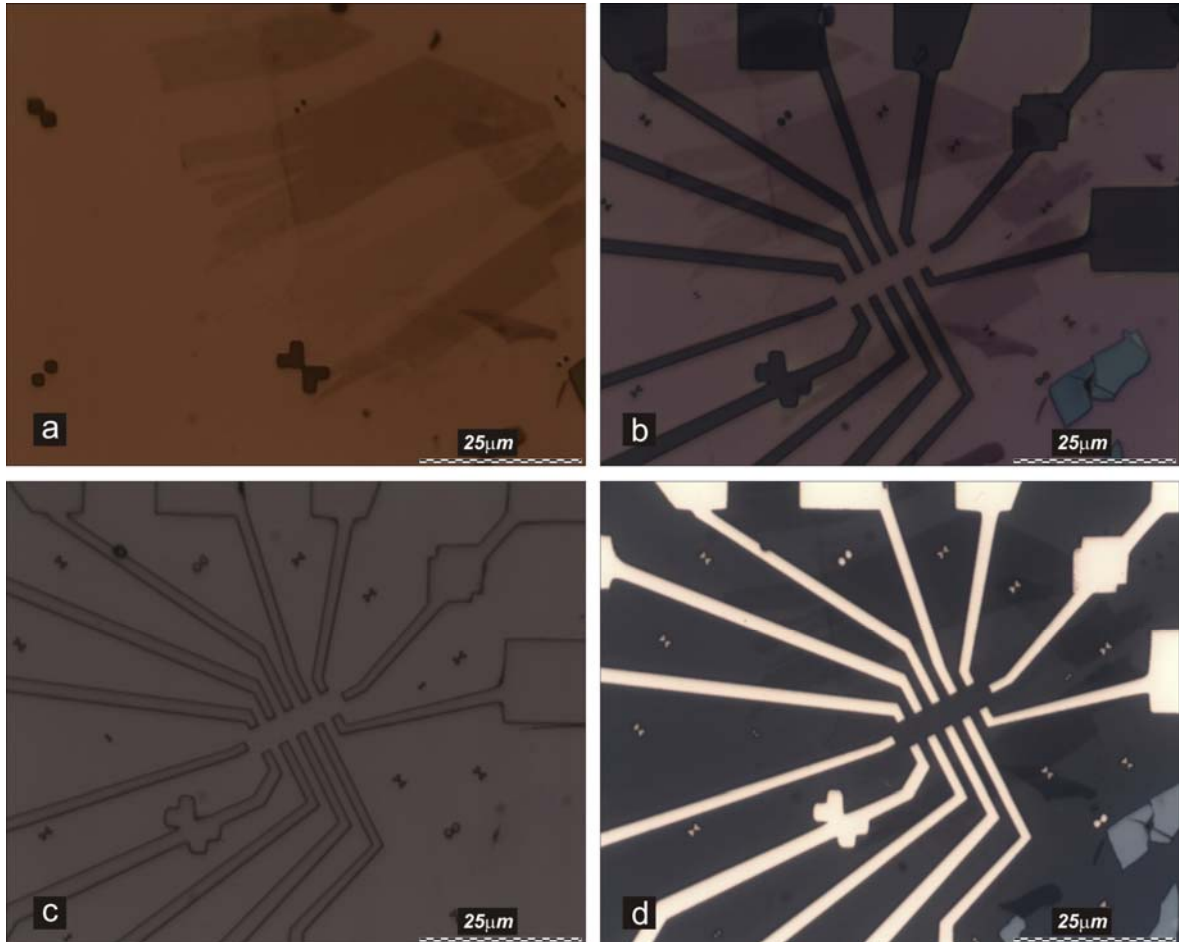


Figura 2.7: Fotos de uma amostra em vários estágios da fabricação de um dispositivo a partir do floco de grafeno. Em (a) vemos o floco de grafeno cercado por flocos de grafeno de poucas camadas. Ele está coberto por PMMA e já tem as marcas de alinhamento reveladas sobre ele. Na letra (b) o padrão de contatos já foi litografado e revelado. As regiões mais escuras são as partes que não estão cobertas com o PMMA. (c) exibe a amostra completamente coberta pelo filme de ouro. Observa-se apenas o contorno do padrão de contatos devido à diferença de altura entre as regiões protegidas e não protegidas pelo PMMA. Em (d) vemos a amostra com os contatos metálicos prontos. O PMMA foi removido e apenas a parte do filme metálico em contato direto com o substrato ou com o grafeno é que ficou grudada. A diferença de tonalidade nas diferentes fotos se deve à diferença na iluminação da amostra e na diferença entre os materiais que estão depositados no substrato. Na letra (a) a amostra está sendo iluminada usando um filtro laranja, nas outras a iluminação é branca.

Para realizar a litografia que define a máscara para a corrosão dos pedaços de grafeno e/ou grafite indesejados colocamos uma nova camada de *resist* sobre o substrato. Nesta etapa, utilizamos polímeros diferentes para fabricar nanofitas, que podem chegar até a 20nm de largura, e amostras na forma de uma probe Hall, que em geral tem 1μm de largura.

Para fazer as nanofitas usamos um *resist* negativo conhecido como HSQ (*hydrogen silsesquioxane* – silsesquioxano de hidrogênio). Com este *resist* a exposição é da região em que queremos que seja a fita. Esta região fica protegida pelo polímero após a

revelação. Assim, podemos corroer o grafeno fora da região protegida, obtendo as nanofitas. O HSQ tem melhor resolução na litografia que o PMMA, o que possibilita a fabricação de fitas bastante estreitas.

A remoção do HSQ é mais difícil que do PMMA, por isso as nanofitas são medidas com o HSQ sobre elas. Enquanto o PMMA é removido por dissolução em acetona, para remover o HSQ é necessário corroê-lo usando um ácido, por isso optamos por deixá-lo sobre as nanofitas.

A corrosão do grafeno é realizada em um equipamento de corrosão por íons reativos (RIE) no qual utilizamos um plasma de argônio e oxigênio ou apenas de oxigênio, que corrói o grafeno a um taxa de aproximadamente uma camada por segundo. A figura 2.8 exibe imagens da amostra mostrada na figura 2.7, agora nas etapas de litografia feitas para definir a forma do dispositivo e para remover os curtos-circuitos entre os vários contatos. Ela também mostra imagens ópticas e de microscopia eletrônica da amostra já pronta.

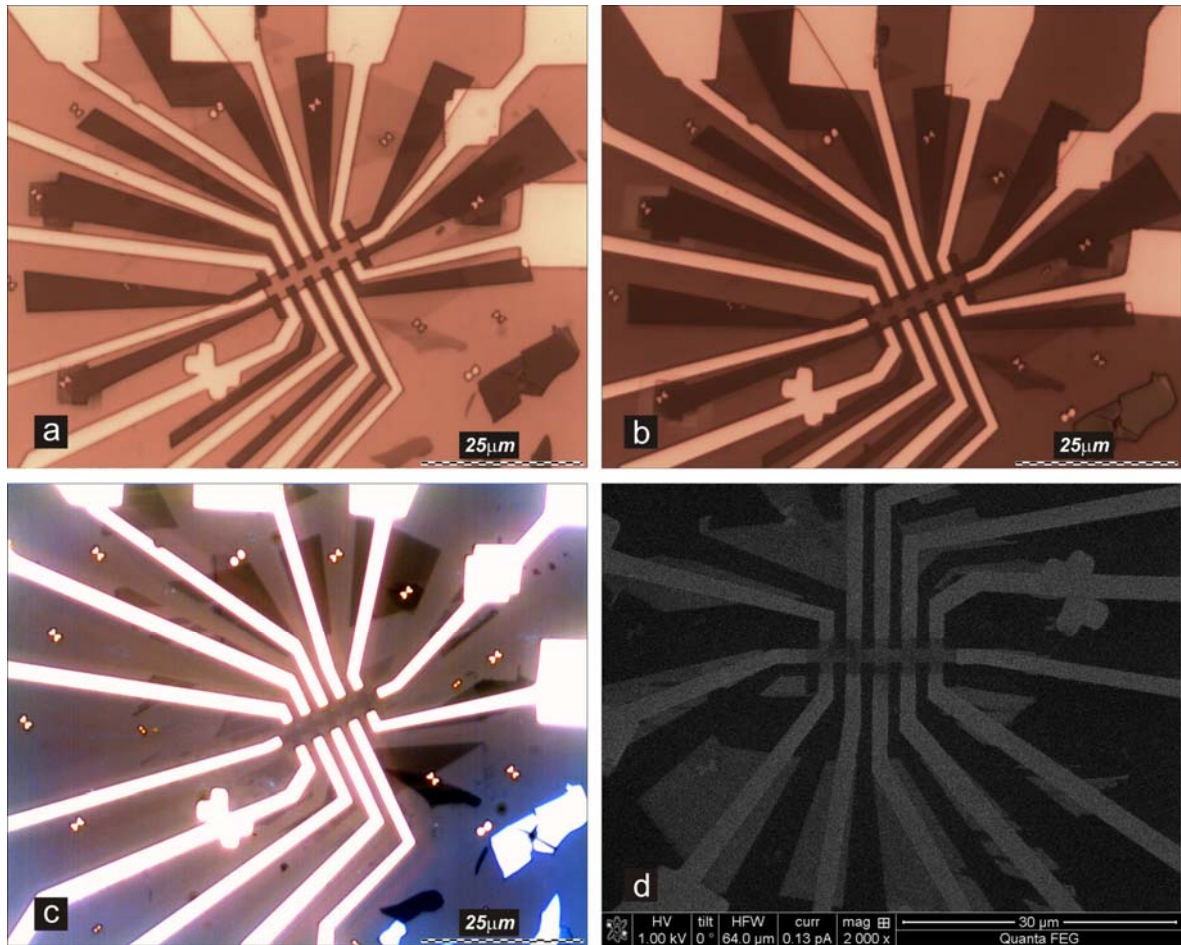


Figura 2.8: Fotos da mesma amostra mostrada na figura 2.7 em etapas subsequentes da fabricação do dispositivo. Em (a) temos o que chamamos de máscara para corrosão sobre o substrato. A amostra está coberta com PMMA apenas nas regiões que devem ser protegidas da corrosão. As partes mais escuras são as partes onde não há PMMA. O PMMA que estava ali foi irradiado pelo feixe de elétrons e em seguida removido na revelação. (b) é uma foto da amostra após a corrosão. Comparando (a) e (b) é possível notar, nas áreas expostas maiores, que o grafeno que estava ali na foto (a) foi removido na foto (b). Também podemos notar uma diferença na coloração das duas fotos que se deve a uma diferença na iluminação da amostra quando as fotos foram feitas. Em ambas a amostra foi iluminada através do filtro laranja. Em (c) temos uma foto da amostra pronta, após o PMMA ser removido. A foto foi feita com iluminação branca e aumentando bastante a quantidade de luz captada pela câmera quando comparada a outras fotos, como a letra (d) da figura 2.7. (d) é uma imagem de microscopia eletrônica da amostra que foi feita depois que já havíamos medido todas as características possíveis da amostra. Em relação às outras fotos ela está girada, mas é possível identificar facilmente a correspondência entre elas.

Na figura 2.9 estão representadas imagens de algumas etapas da fabricação de um dispositivo de nanofitas de grafeno realizadas no grupo do Prof. Kim em Columbia durante o estágio de bolsa sanduiche.

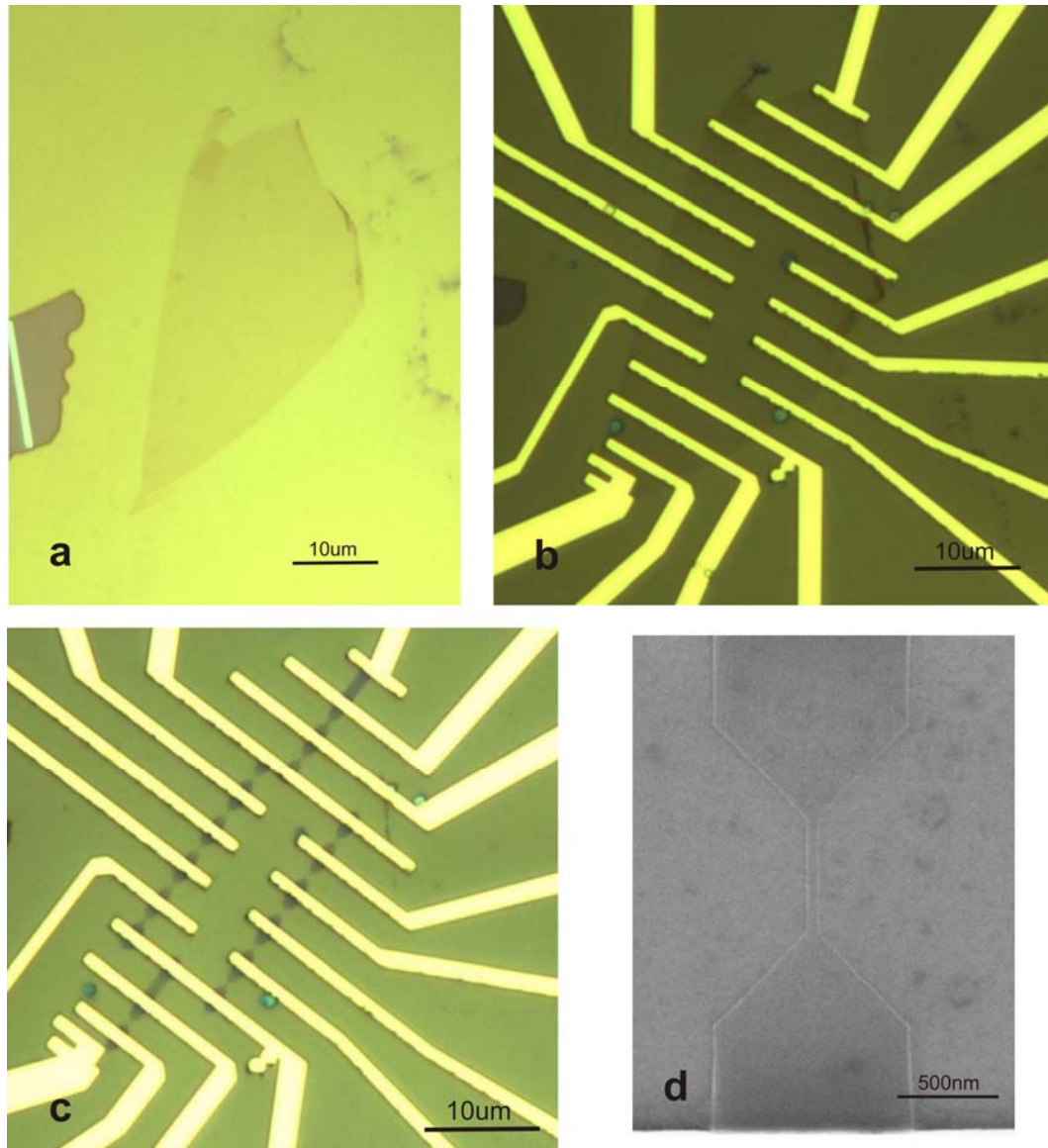


Figura 2.9: Imagens de dispositivos de grafeno em forma de nanofitas em alguns estágios da fabricação. (a) é a foto do floco de grafeno sobre o substrato sem nada por cima. Em (b) os contatos elétricos já foram depositados sobre o grafeno. A letra (c) mostra os dispositivos prontos. Eles são um conjunto de nanofitas de grafeno de mesmo comprimento e larguras variadas. Em (d) temos uma imagem de microscopia eletrônica de uma nanofita de 65nm de largura e 500nm de comprimento.

2.2.3 – Montagem no porta-amostras

A última etapa de fabricação do dispositivo consiste em conectar os contatos elétricos da amostra aos de um porta-amostras. O porta-amostra por sua vez, será conectado a uma haste que é introduzida no criostato onde realizaremos as medidas elétricas.

Primeiramente colamos o substrato no porta-amostra usando tinta prata, que por ser condutora garante que o substrato está eletricamente conectado ao fundo do porta-amostra, que servirá como contato de *gate*. Em seguida, ligamos, manualmente, cada um dos contatos da amostra aos contatos do porta-amostras utilizando fios de ouro e tinta prata. É necessário tomar-se precauções para evitar que eletricidade estática produza faiscamentos através do dispositivo o que costuma romper os contatos ou os canais de dispositivo. Na figura 2.10, estão mostradas imagens de duas amostras diferentes, montadas nos porta-amostras.

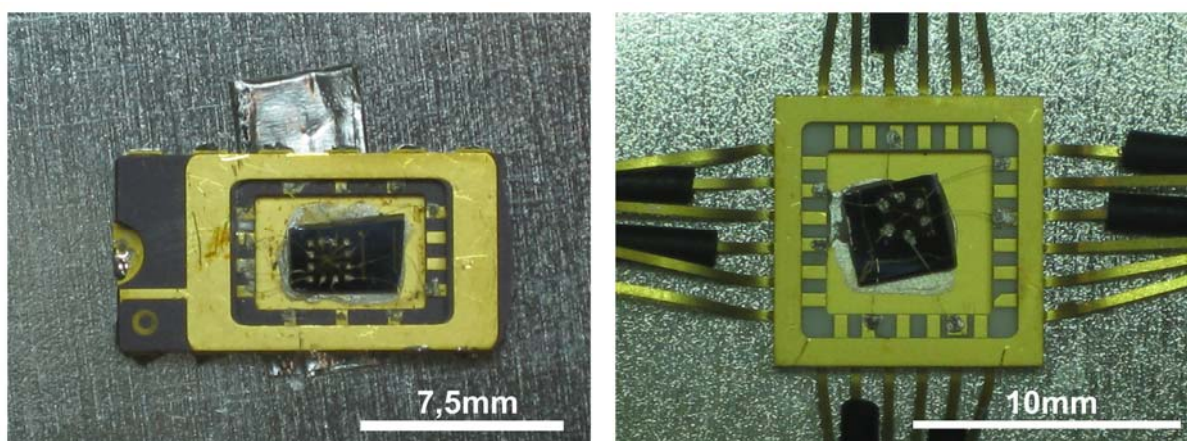


Figura 2.10: Fotos de duas amostras montadas nos porta-amostras usados para realizar as medidas no dispositivo de grafeno.

2.3 – Conclusão

A descrição do processo de fabricação de um dispositivo de grafeno, feita nas seções anteriores, apresenta uma visão geral dos passos necessários para se conseguir um dispositivo de grafeno. O processo pode ser adaptado de acordo com o tipo de dispositivo que se queira fabricar, e etapas podem ser introduzidas ou removidas de acordo com a complexidade do dispositivo. A litografia por feixe de elétrons é uma técnica útil para fabricação de vários tipos de dispositivos com base em nanomaterias.

Os dispositivos em forma de nanofitas foram fabricados nos laboratórios da Universidade de Columbia, durante um estágio sanduíche no grupo do professor Philip Kim. Lá também foram feitas as medidas nesses dispositivos, que serão apresentadas posteriormente.

Os dispositivos em forma de probe Hall foram fabricados e medidos na UFMG. Sabemos então que nosso sistema de litografia tem capacidade de fabricar padrões de centenas de nanômetros e maiores. É possível chegar à resolução de 100nm ou um pouco menos, com o nosso procedimento e com os equipamentos e técnicas que desenvolvemos. Esse não foi, no entanto, o principal objetivo do nosso trabalho no qual o foco foi produzir dispositivos tipo barra Hall de alta qualidade.

2.4 – 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* **438**, 197(2005).
- [2] 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* **438**, 201(2005).
- [3] 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. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124 (2007).
- [4] L. Malard, J. Nilsson, D. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E. Alves, A. Castro Neto, and M. Pimenta, Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering. *Phys. Rev. B* **76**, 201401 (2007).
- [5] D. Mafra, G. Samsonidze, L. Malard, D. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E. Alves, and M. Pimenta, Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering. *Phys. Rev. B* **76**, 233407(2007).
- [6] L.M. Malard, J. Nilsson, D.L. Mafra, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, a H.C. Neto, and M. a Pimenta, Electronic properties of bilayer graphene probed by Resonance Raman Scattering. *Phys. Status Solidi (B)* **245**, 2060(2008).

Capítulo 3

Transporte em nanofitas de grafeno

3.1 – Introdução

Este capítulo tem por objetivo apresentar o trabalho desenvolvido durante o período de estágio sanduíche no grupo de pesquisa do professor Philip Kim na universidade de Columbia, nos Estados Unidos da América. O projeto ao qual dediquei a maior parte do tempo tinha por objetivo fabricar e funcionalizar nanoestruturas de grafeno e estudar o efeito da funcionalização nas propriedades elétricas dessas estruturas. Participei também de um projeto em que estudamos os mecanismos responsáveis pelo transporte elétrico em nanofitas de grafeno.

O projeto ao qual mais me dediquei não foi concluído, devido ao tempo limitado que pude permanecer em Columbia. No entanto, todo conhecimento adquirido durante o estágio sanduíche sobre fabricação de dispositivos de grafeno e sobre processos de medição nesses dispositivos, foi fundamental para o desenvolvimento do meu trabalho na UFMG, que é apresentado no capítulo 4.

Primeiramente, vou apresentar o trabalho de funcionalização de nanoestruturas de grafeno. Descreverei como fabricamos e funcionalizamos nanofitas de grafeno e apresentarei alguns resultados. Baseados nesses resultados, decidimos tentar o processo de funcionalização em dispositivos na forma de pontos quânticos de grafeno. No entanto, não conseguimos chegar à otimização do processo de fabricação dos pontos quânticos e assim o trabalho ficou inacabado.

Em seguida apresentarei, resumidamente, o resultado do trabalho em que estudamos os mecanismos de transporte em nanofitas de grafeno [1]. Minha participação neste trabalho envolveu a fabricação e medida de algumas das amostras. Além de também fabricar e medir parte das amostras, a colega Melinda Han, que na época era aluna de doutorado em Columbia, foi responsável pela análise dos dados e redação do artigo.

3.2 – Funcionalização de nanoestruturas de grafeno

3.2.1 – Dopagem nas bordas de nanofitas de grafeno

Como já foi descrito anteriormente, quando fabricamos um dispositivo de grafeno sobre substrato de SiO_2/Si , com Si altamente dopado, esperamos que a dependência da densidade de portadores n no grafeno seja linear com a tensão de *gate* V_g , dada por

$$en = en_0 - CV_g, \quad (3.1)$$

onde e é o módulo da carga do elétron, n_0 é a densidade de portadores para $V_g=0V$ e C é a capacitância por unidade de área do dispositivo. Se a capacitância é constante, então $en_0=CV_{gPN}$, onde V_{gPN} é a tensão de *gate* na qual se observa o ponto de neutralidade de carga na curva de resistência (ou condutância) em função da tensão de *gate* no grafeno.

Quando n_0 é diferente de zero isso significa que existe algum processo de transferência de carga entre o grafeno e o seu ambiente, vamos chamar esta transferência de carga de dopagem. Ao funcionalizar o grafeno com alguma substância, esperamos que haja transferência de carga entre o agente da funcionalização e o grafeno, o que deve mudar a dopagem do grafeno. Dessa forma, esperamos que o ponto de neutralidade ocorra em tensões de *gate* diferentes ao medirmos uma curva $G \times V_g$, por exemplo, antes e depois da funcionalização. Assim, a variação Δn da densidade de carga num dispositivo de grafeno devido à funcionalização é dada por

$$en_0^{\text{depois}} - en_0^{\text{antes}} = e\Delta n = C(V_{gPN}^{\text{depois}} - V_{gPN}^{\text{antes}}) = C\Delta V_{gPN}, \quad (3.2)$$

onde n_0^{depois} e n_0^{antes} são as densidades de dopagem do grafeno depois e antes da funcionalização, respectivamente, e V_{gPN}^{depois} e V_{gPN}^{antes} são as tensões de *gate* correspondentes ao ponto de neutralidade de carga, depois e antes da funcionalização, também respectivamente.

As estruturas que foram escolhidas para se iniciar os estudos de funcionalização foram as nanofitas de grafeno. Como descrito no capítulo anterior, as nanofitas de grafeno são feitas corroendo-se um floco de grafeno usando uma máscara feita com HSQ. A máscara de HSQ não é removida depois da corrosão e dessa forma a superfície do grafeno está inacessível à funcionalização. De um lado, a superfície está em contato com o substrato e do outro com o HSQ. Apenas as bordas da nanofita estão expostas e é exatamente esta região que pretendemos funcionalizar. Um esquema da forma das nanofitas que fabricamos é mostrado na figura 3.1(a). Em 3.1(b) apresentamos uma ilustração de como podem ser as bordas

desordenadas das nanofitas de grafeno fabricadas por litografia e corrosão por plasma de oxigênio. Na figura 3.2 apresentamos algumas imagens dos dispositivos fabricados.

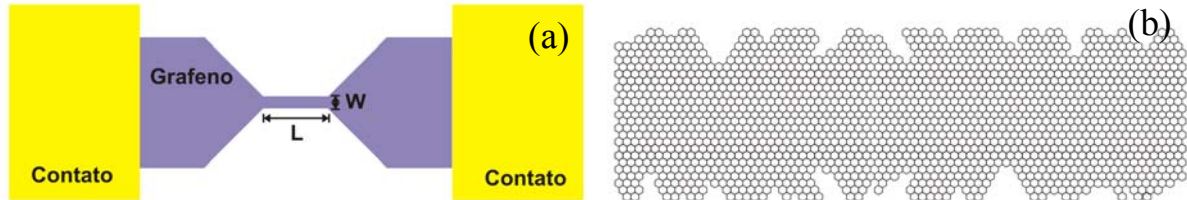


Figura 3.1: (a) Diagrama de uma nanofita fabricada no grafeno. Na nanofita real o grafeno está sobre o substrato e coberto por HSQ. L é o comprimento da nanofita e W é a sua largura. Os contatos são feitos por evaporação de Cr/Au (3nm/40nm) como descrito no capítulo 2. (b) Ilustração de uma seção de nanofita com bordas desordenadas.

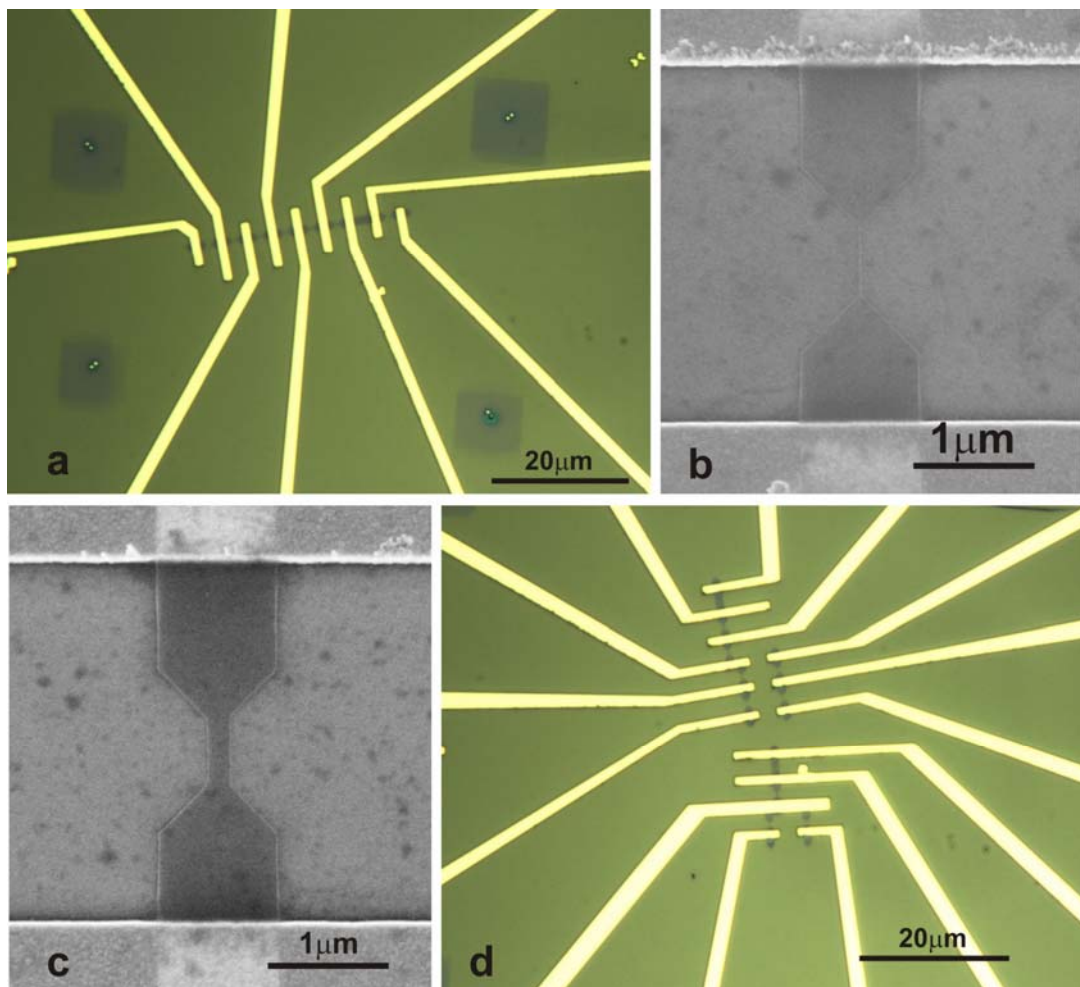


Figura 3.2: Imagens de amostras de nanofitas de grafeno. (a) e (d) são imagens de microscopia óptica de conjuntos de nanofitas corroídas em um mesmo floco de grafeno. Em (b) e (c) temos imagens de microscopia eletrônica de varredura de duas das nanofitas mostradas na figura 2.9(c). A nanofita mostrada em (b) tem 500nm de comprimento e ~20nm de largura enquanto a nanofita em (c) tem 500nm de comprimento e ~200nm de largura.

Como as nanofitas são corroídas usando plasma de oxigênio, que não tem precisão atômica para corrosão, suas bordas são desordenadas e possivelmente passivadas por grupos do tipo carboxila ($-\text{COOH}$). A funcionalização pretende tirar vantagem dessa possível passivação das bordas pelos grupos carboxila para desencadear uma reação que substitui este grupo por outras moléculas.

Para modelar o efeito da funcionalização nas nanofitas vamos assumir que ao serem funcionalizadas as nanofitas adquirem uma densidade linear de portadores Q_l , com unidade de m^{-1} , que inclui as cargas acumuladas nas duas bordas. Além disso, mesmo com a nanofita coberta pelo HSQ, pode ocorrer algum processo que doa cargas no plano da nanofita, estes processos contribuem com uma densidade de portadores Q_p . Com isso, a variação da densidade de cargas na nanofita em consequência da funcionalização pode ser escrita como:

$$\Delta n = \frac{Q_l}{W} + Q_p. \quad (3.3)$$

onde Δn é a variação da densidade de carga e W é a largura da nanofita.

Sabemos que $e\Delta n = C_{NF} \Delta V_{gPN}$ e assim, podemos relacionar a grandeza que medimos ΔV_{gPN} com a variação da densidade de carga na nanofita. No entanto, a capacitância C_{NF} das nanofitas depende de sua largura e de seu comprimento. Para modelar as medidas, que apresentaremos em seguida, foi necessário modelar primeiramente a capacitância das nanofitas estudadas. Em nossos experimentos estudamos nanofitas de mesmo comprimento e várias larguras. Utilizando o software de modelagem COMSOL Multiphysics foram calculadas as capacitâncias de algumas nanofitas de 500nm de comprimento, comprimento das nanofitas medidas, e com larguras diferentes. A partir destes cálculos foram obtidos vários valores de capacitância que permitiram encontrar uma relação geral entre o valor da capacitância da nanofita em função de sua largura, para nanofitas de 500nm de comprimento:

$$C_{NF} = C_{pp} \left(1 + \frac{1}{0,067 + 3,7 \times 10^6 W} \right) \quad (3.4)$$

onde $C_{pp} = \epsilon_0 \epsilon_{ox} / t$.

Com isso temos a seguinte relação entre a variação da tensão de gate do ponto de neutralidade de carga e a largura das nanofitas:

$$\Delta V_{gPN} = \frac{e(Q_l/W + Q_p)}{C_{pp} \left(1 + \frac{1}{0,067 + 3,7 \times 10^6 W} \right)} \quad (3.5)$$

Fazendo um gráfico das medidas de ΔV_{gPN} em função da largura das nanofitas podemos ajustar uma curva da forma dada pela equação 3.5 e com isso obter os valores de Q_l e Q_p a partir do ajuste.

3.2.2 – Fabricação, funcionalização e medidas em nanofitas de grafeno

Vamos descrever agora como foram feitas as amostras, as medidas e a funcionalização nas nanofitas. As amostras foram fabricadas utilizando as técnicas descritas no capítulo 2. Em um substrato de silício altamente dopado coberto por uma camada de 285nm de SiO₂ depositamos flocos de grafeno pelo método de exfoliação micromecânica. Escolhemos flocos de grafeno grandes o suficiente para fabricar várias nanofitas, todas com o mesmo comprimento de 500nm e largura variando de 20nm a 200nm. Os contatos são feitos por evaporação de 3nm de Cr seguida por 40nm de Au. As nanofitas são corroídas em um plasma de oxigênio utilizando-se uma máscara de HSQ, previamente definida por meio de litografia por feixe de elétrons. O HSQ da máscara de corrosão não é removido após a corrosão, por isso as nanofitas estão cobertas por HSQ durante as etapas de funcionalização e de medidas. A figura 3.2 mostra dois conjuntos de nanofitas e duas imagens de microscopia eletrônica de nanofitas de larguras diferentes.

O processo de funcionalização das nanofitas foi desenvolvido em colaboração com o grupo do Professor Colin Nuckolls, do Departamento de Química da Universidade de Columbia, que nos fornecia as soluções apropriadas para o tipo de funcionalização que pretendíamos realizar. A molécula escolhida para a funcionalização foi o diaminopropano, que é uma pequena cadeia linear de carbono terminada com um grupo amina – C₃H₁₀N₂. Essa molécula foi escolhida por ser uma cadeia curta. Como a borda da nanofita está cercada pelo HSQ e pelo substrato, julgamos que poderia ser mais favorável para uma molécula pequena se ligar a borda da fita.

Para realizar a funcionalização, o substrato com as nanofitas permanecia imerso por 12 horas em uma solução que continha o diamino propano e um catalizador, EDCI ou *1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride*, introduzido para facilitar a substituição dos grupos carboxila.

As medidas de $I \times V_g$ foram feitas para cada nanofita, antes e depois da funcionalização. Todas as medidas $I \times V_g$ nas nanofitas foram feitas à temperatura ambiente e com a amostra em vácuo. O circuito de medidas está mostrado na figura 3.3.

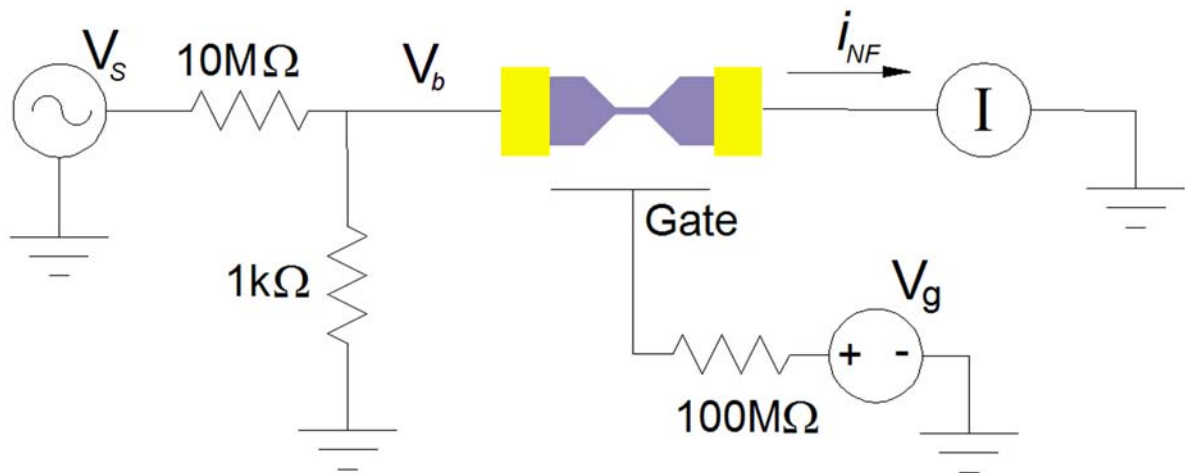


Figura 3.3: Circuito de medida de corrente nas nanofitas. Os resistores de $10\text{M}\Omega$ e $1\text{k}\Omega$ formam um divisor de tensão que mantém a diferença de potencial entre os terminais da nanofita constante e igual a $0,1\text{mV}$, já que a resistência das nanofitas é, em geral, maior que $10\text{k}\Omega$. Um amplificador *lockin* é usado para aplicar uma tensão e também para medir a corrente nas nanofitas. A tensão do gerador é mantida em $V_s=1,0\text{V rms}$ e a tensão de *gate*, é variada para obtermos as curvas $I \times V_g$.

Quando medimos as curvas $I \times V_g$ das nanofitas logo após a sua fabricação antes da funcionalização percebemos que elas apresentam uma dopagem tipo p, ou seja, o ponto de neutralidade de carga, que corresponde ao mínimo nas curvas $I \times V_g$, sempre aparece em tensões de *gate* positivas.

Como, a princípio, não sabíamos que tipo de dopagem o diamino propano poderia gerar nas nanofitas, nos pareceu interessante que conseguíssemos retirar parte da dopagem das nanofitas tentando deixá-las neutras. Muitos dispositivos de grafeno apresentam essa dopagem positiva após a fabricação e ela é atribuída a moléculas de água e/ou solventes adsorvidos no grafeno e/ou no substrato, ou a resíduos dos processos de fabricação do dispositivo. Uma forma comum de se livrar dessa dopagem inicial das amostras é aquecê-las até uma temperatura capaz de evaporar os solventes que possam estar adsorvidos no dispositivo. Foi isso que fizemos. Realizamos um tratamento térmico (*annealing*) nas nanofitas que consistiu em aquecê-las em vácuo à temperatura de 400K por 4hs .

Após o *annealing* aguardamos até que a temperatura da amostra voltasse à ambiente e medimos novas curvas $I \times V_g$. Percebemos que o processo de *annealing* consegue retirar parte da dopagem das nanofitas e o ponto de neutralidade se aproxima bastante de $V_g=0\text{V}$. A figura 3.4 mostra as curvas $I \times V_g$ de duas nanofitas, antes e depois do *annealing*.

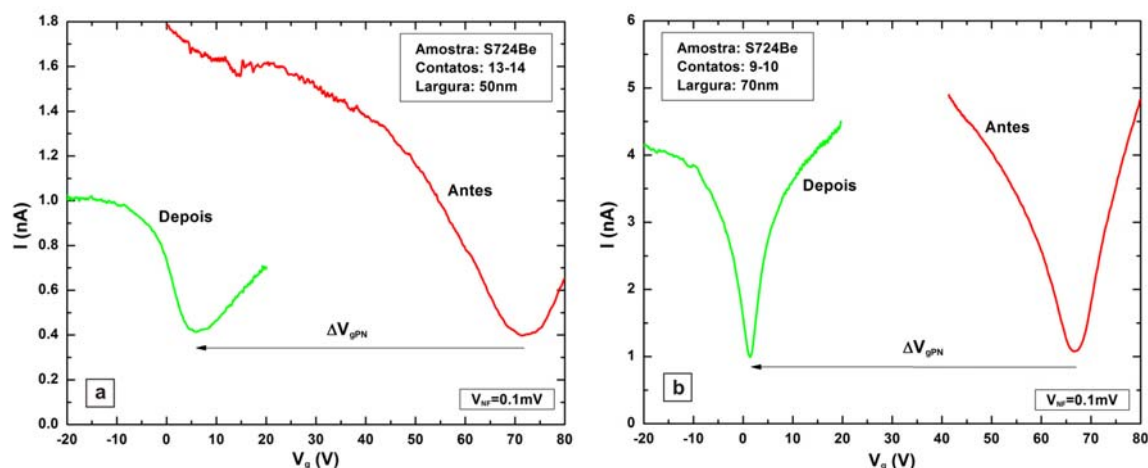


Figura 3.4: $I \times V_g$ – corrente versus tensão de *gate* antes e depois do tratamento térmico. As curvas vermelhas são de antes do annealing e as curvas verdes de depois do annealing. (a) mostra curvas de uma nanofita de 50nm de largura e 500nm de comprimento e (b) mostra curvas de uma nanofita de 70nm de largura e 500nm de comprimento. Podemos observar em ambas nanofitas que o annealing diminui a dopagem positiva dos dispositivos. Esta tendência se repetiu para todas as nanofitas medidas.

Outro ponto importante é que as nanofitas devem manter o seu estado de dopagem após o annealing, mesmo que sejam expostas à atmosfera. Isso porque a funcionalização não é feita *in situ*. Para funcionalizar as nanofitas, precisamos retirar a amostra da câmara de vácuo em que são feitas as medidas e o annealing. Dessa forma, nas primeiras amostras medidas, as nanofitas foram expostas ao ar por algumas horas após o annealing. Em seguida, medimos novamente suas curvas $I \times V_g$ em vácuo, para verificar se elas continuavam com a mesma dopagem que tinham após o annealing. Constatamos que a mudança era mínimas, por isso poderíamos atribuir as mudanças que ocorressem nas curvas $I \times V_g$ realmente à funcionalização.

Queríamos que as moléculas introduzidas na funcionalização estivessem ligadas covalentemente às bordas do grafeno, e não a outras moléculas adsorvidas nas superfícies do substrato e/ou do HSQ. Por isso, realizamos um novo annealing durante 4h, a 400K, nas amostras de nanofitas funcionalizadas para remover os resíduos da solução de funcionalização, e deixar apenas aquelas moléculas que se ligaram às bordas do grafeno. As curvas $I(V_g)$ antes e depois da funcionalização de duas nanofitas são exibidas na figura 3.5.

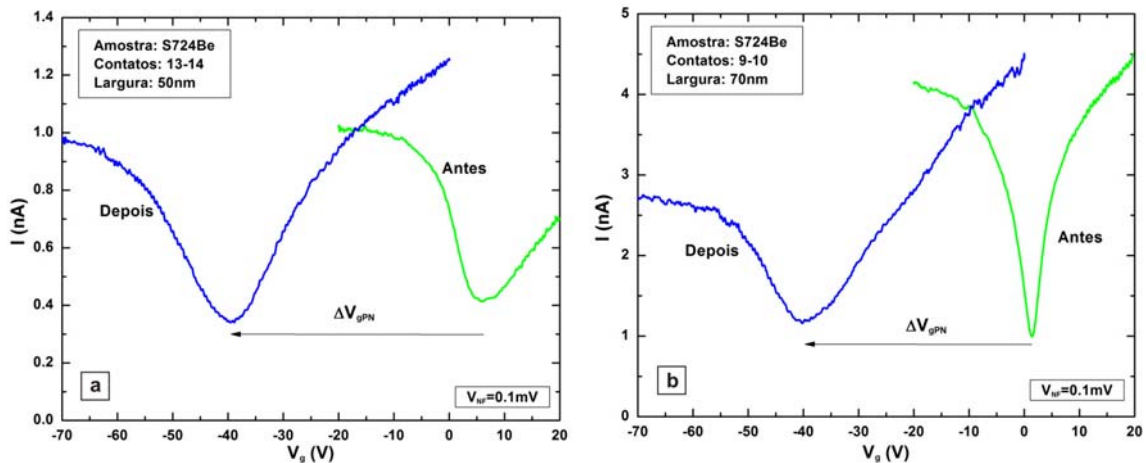


Figura 3.5: $I \times V_g$ – corrente versus tensão de *gate* da nanofita antes (verde) e depois (azul) da funcionalização com diaminopropano e de um annealing. (a) Medidas para uma nanofita de 50nm de largura (ver figura 3.4(a)) (b) Medidas para uma nanofita de 70nm de largura (ver figura 3.4(b)). Podemos observar em ambas nanofitas que a funcionalização introduz dopagem tipo n nos dispositivos. Esta tendência se repetiu para todas as nanofitas medidas.

Observamos que a solução que usamos para funcionalização produz uma dopagem tipo *n* nas nanofitas, já que o ponto de neutralidade de carga se deslocou para tensões de *gate* menores em todas as curvas $I \times V_g$ medidas após o annealing, como notamos nos exemplos da figura 3.5.

Estamos interessados na relação entre a dopagem produzida pela funcionalização e a largura da nanofita. A figura 3.6 mostra o gráfico $\Delta V_{gPN} \times W$ obtido em um conjunto de nanofitas, onde ΔV_{gPN} se refere à diferença na posição do ponto de neutralidade de carga antes e depois da funcionalização, obtido a partir das curvas $I(V_g)$, como ilustrado nos gráficos da figura 3.5. Todos os pontos do gráfico na figura 3.6, foram obtidos para um conjunto de nanofitas feitas a partir de um mesmo floco de grafeno, que, portanto, estão numa mesma região do substrato e foram expostas igualmente a todas as etapas de fabricação e funcionalização. As amostras feitas em diferentes flocos de grafeno podem ter diferentes comportamentos em relação à funcionalização. Mas, é razoável supor que fitas de mesmo comprimento e feitas a partir de um mesmo floco de grafeno sejam igualmente susceptíveis à funcionalização.

Utilizando a equação 3.5 ajustamos uma curva aos pontos experimentais do gráfico na figura 3.6 utilizando Q_l e Q_p como parâmetros. Os valores encontrados foram $Q_l = -7,6nm^{-1}$ e $Q_p = -0,025nm^{-2}$. Podemos notar que a densidade de carga atribuída à transferência de carga nas bordas é bem maior que a densidade de carga atribuída à transferência de carga no plano o que indica uma boa seletividade da funcionalização.

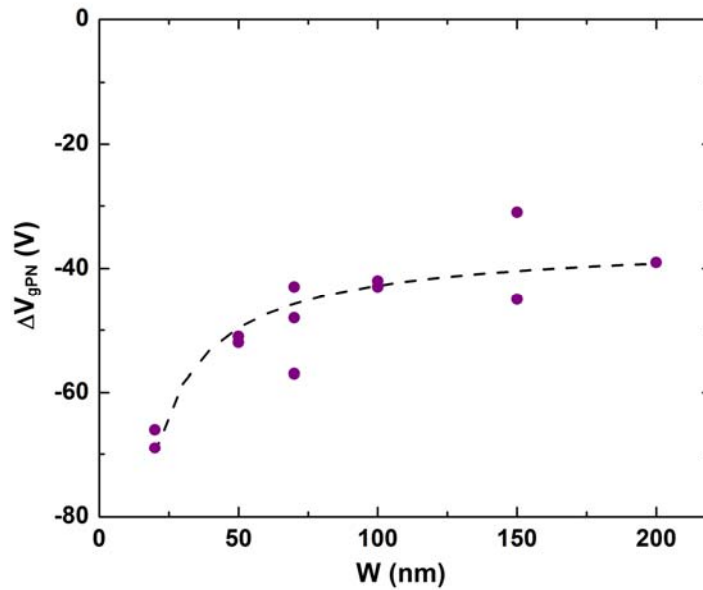


Figura 3.6: $\Delta V_{gPN} \times W$ – variação da tensão de *gate* na qual ocorre o ponto de neutralidade após a funcionalização em relação à antes da funcionalização versus largura da nanofita para um conjunto de nanofitas feito em um mesmo floco de grafeno e que sofreram a mesma funcionalização. Os pontos representam os valores experimentais e a curva tracejada é um ajuste usando a equação 3.5. Com o ajuste encontramos $Q_l = -7,6nm^{-1}$ e $Q_p = -0,025nm^{-2}$.

Para comparação, se considerarmos uma borda zig-zag em que todos os átomos da borda recebem um elétron teríamos uma densidade de carga doada de $-8,1nm^{-1}$. Assim, a funcionalização das bordas parece ser bastante efetiva. No entanto é necessária maior investigação para esclarecer se a transferência de carga é realmente grande entre o diaminopropano e o grafeno – da ordem de um elétron ou mais por molécula – ou se devido à desordem das bordas existem muito mais sítios disponíveis para a funcionalização do que em uma borda uniforme e com isso a transferência de carga não precisa ser tão grande.

No caso das nanofitas precisamos calcular a capacitância dos dispositivos para conseguir um ajuste dos valores experimentais à expectativa teórica. Para que pudessemos obter a capacitância diretamente dos dados experimentais decidimos explorar outra nanoestrutura de grafeno, o ponto quântico, como será apresentado a seguir.

3.2.3 – Pontos quânticos de grafeno

Os pontos quânticos de grafeno que pretendíamos fabricar têm forma circular e estão ligados aos contatos elétricos por duas constrições de $\sim 20nm$ de largura. A figura 3.7 mostra um esquema de como seria a forma de um ponto quântico de grafeno.

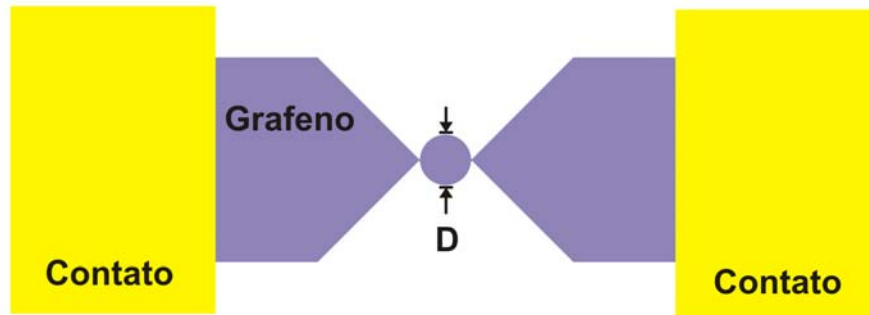


Figura 3.7: Figura esquemática de um ponto quântico de grafeno. D é o diâmetro do ponto quântico. As regiões em amarelo indicam os contatos elétricos para o dispositivo.

Medidas em baixa temperatura da condutância em função da tensão de *gate* de pontos quânticos, como o mostrado na figura 3.7, permitem obter a capacitância do dispositivo em relação ao *gate* do substrato [2]. Sabendo a capacitância de pontos quânticos de diâmetros diferentes, podemos medir curvas $I(V_g)$ desses dispositivos em temperatura ambiente, funcionalizá-los e medir novamente $I(V_g)$ e assim obter curvas $C_{PQ}\Delta V_{gPN} \times D$, onde C_{PQ} é a capacitância do ponto quântico em relação ao *gate*, ΔV_{gPN} é a mudança da posição do ponto de neutralidade de carga depois da funcionalização em relação à antes da funcionalização e D é o diâmetro do ponto quântico.

Inicialmente tentamos fabricar os pontos quânticos utilizando o HSQ e as mesmas técnicas utilizadas para produzir nanofitas, no entanto não obtivemos resultados satisfatórios. Assim, passamos a definir a máscara de corrosão para os pontos quânticos utilizando PMMA. O PMMA tem que ser removida ao final da fabricação, já que o ele é solúvel nos solventes usados na funcionalização. Dessa forma, o grafeno nos pontos quânticos está exposto e a funcionalização pode ocorrer em toda área e/ou nas bordas do ponto quântico. Para distinguir entre um tipo de funcionalização e outro, consideramos a dependência com o diâmetro para cada tipo de funcionalização. Novamente vamos considerar que todos os pontos quânticos feitos num mesmo floco de grafeno têm a mesma propensão à funcionalização na sua área, por unidade de área, e na sua borda, por unidade de comprimento.

Se a funcionalização ocorre em toda área do ponto, então consideramos que a densidade de carga total adquirida com a funcionalização é igual a uma densidade espacial de carga Q_p . Com isso:

$$e\Delta n = Q_p = \frac{C_{PQ}\Delta V_{gPN}}{\pi D^2/4}, \quad (3.6)$$

$$C_{PQ}\Delta V_{gPN} = \frac{\pi Q_p}{4} D^2, \quad (3.7)$$

ou seja, a variação da posição do ponto de neutralidade de carga vezes a capacitância do ponto quântico é proporcional ao diâmetro do ponto quântico ao quadrado. C_{PQ} é a capacitância do ponto quântico em relação ao gate do substrato, neste caso não é a capacitância por unidade de área.

Caso a funcionalização ocorra apenas nas bordas do ponto quântico o que teremos é uma densidade linear de carga. A carga total é então obtida multiplicando-se a densidade linear de carga Q_l pelo perímetro do ponto quântico πD . Assim:

$$\Delta Q = \pi D Q_l = C_{PQ} \Delta V_{gPN}, \quad (3.8)$$

$$C_{PQ} \Delta V_{gPN} = \pi Q_l D, \quad (3.9)$$

o que mostra que, no caso de funcionalização apenas nas bordas, a dependência com o diâmetro do ponto quântico é linear.

Caso os dois tipos de funcionalização ocorram, a variação da carga total no ponto quântico, $C_{PQ}\Delta V_{gPN}$, é a soma dos dois efeitos:

$$C_{PQ}\Delta V_{gPN} = \frac{\pi Q_{esp}}{4} D^2 + \pi Q_{lin} D. \quad (3.10)$$

Apesar de saber o que esperar dos experimentos com pontos quânticos, fizemos apenas medidas preliminares em uma amostra que não funcionou corretamente. Como já foi dito, a técnica que pretendíamos usar para fazer os pontos quânticos não era a mesma usada para fazer as nanofitas. Dessa forma, foi necessário realizar uma série de testes de litografia para aperfeiçoar o processo de fabricação de pontos quânticos. No entanto, como o tempo disponível no estágio sanduiche foi curto, não conseguimos fabricar dispositivos que funcionassem.

Um conjunto de pontos quânticos no qual realizamos algumas medidas está mostrado na figura 3.8. Na figura 3.9, estão mostradas medidas de curvas $I \times V_g$ em que observamos oscilações que poderiam indicar bloqueio Coulombiano, no entanto estas oscilações não são periódicas. Mais tarde, ao fazer imagens de microscopia eletrônica de varredura nesse dispositivo, percebemos que existiam caminhos para a corrente, paralelos a ilha central que forma o ponto quântico. Estes caminhos também eram estreitos, por isso as oscilações não foram periódicas, era como se existissem pontos quânticos paralelos conduzindo. As imagens de MEV estão mostradas na figura 3.10.

Na figura 3.9(b) está mostrado um diagrama de condutância diferencial, dI/dV , em função da tensão de *gate*, V_g , e da tensão de bias, V_b que foi medido no ponto quântico mostrado na figura 3.11(d). Este diagrama também evidencia o fato deste ponto quântico não ser perfeito, já que ele não apresenta losangos bem definidos, como seria esperado para um ponto quântico bem definido [2-4].

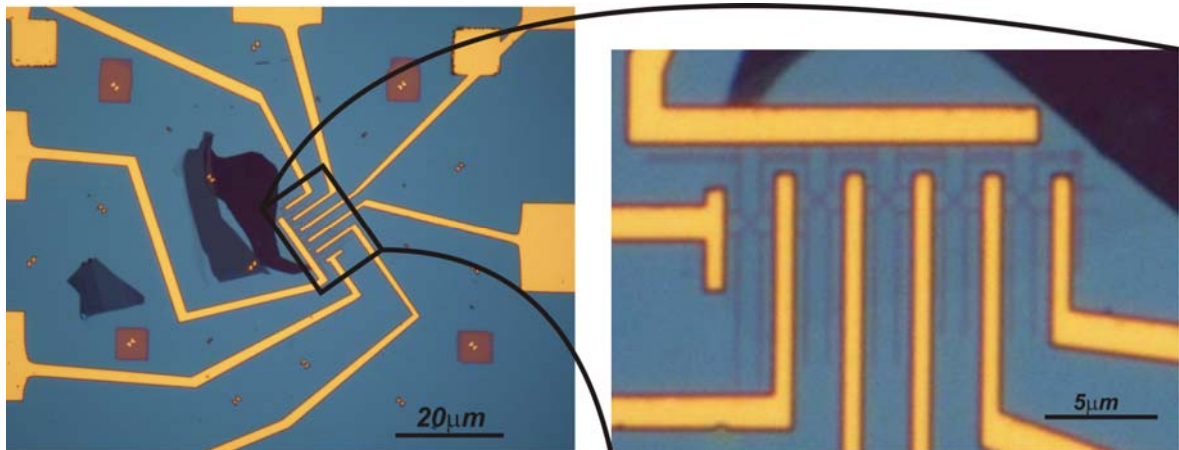


Figura 3.8: Fotos de microscopia ótica de uma amostra de pontos quânticos de grafeno. A foto da direita é um aumento da região marcada na foto da esquerda. Não é possível ver claramente os pontos quânticos no microscópio ótico. Imagens de MEV são apresentadas na figura 3.10.

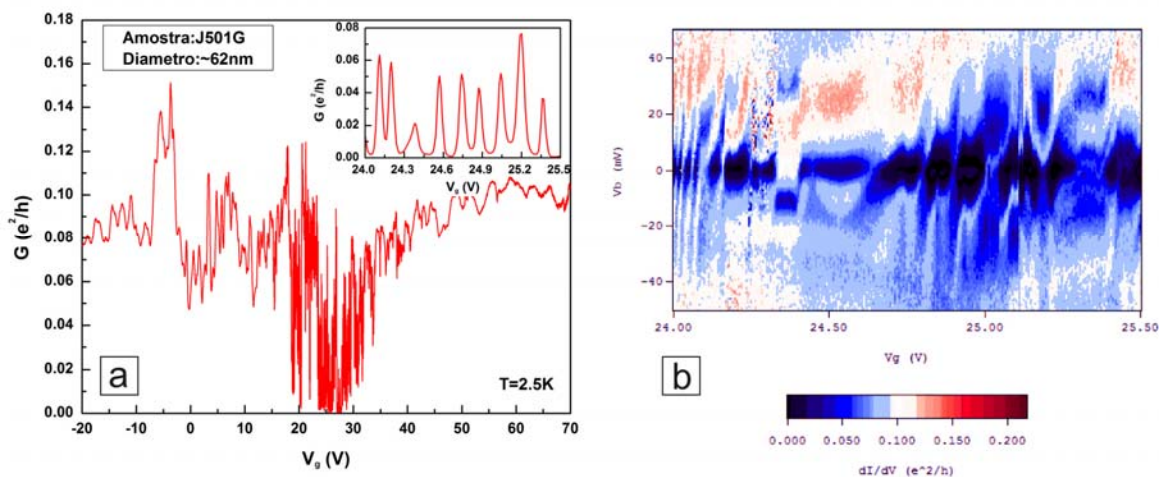


Figura 3.9: (a) $G \times V_g$ – Condutância versus tensão de *gate* para um ponto quântico de grafeno de 62nm. A inserção no canto superior direito mostra a região de baixa condutância em $24V < V_g < 25,5V$. Podemos notar as oscilações características do bloqueio Coulombiano. (b) $dI/dV \times V_b \times V_g$ – Condutância diferencial versus tensão de bias versus tensão de *gate* para o mesmo dispositivo de (a).

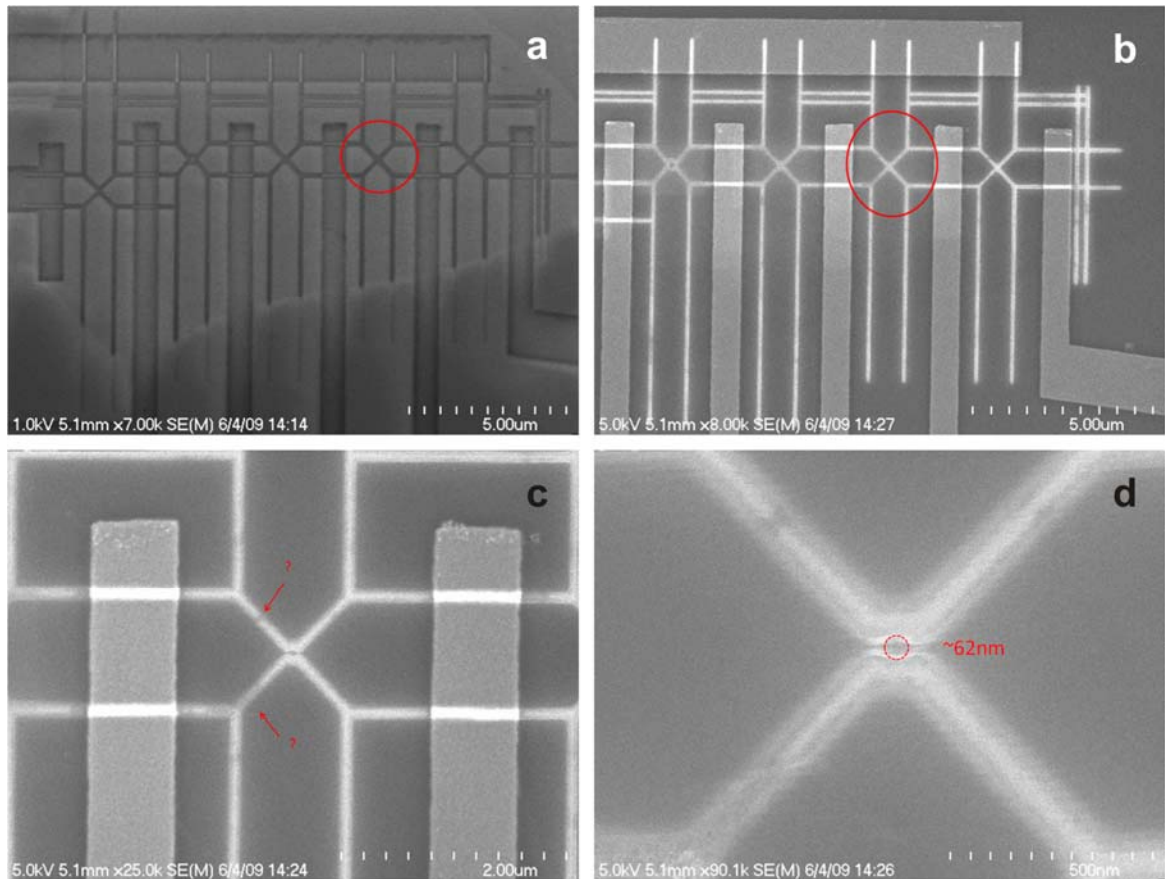


Figura 3.10: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do dispositivo de pontos quânticos de grafeno mostrado na figura 3.8. De (a) para (d) temos aumentos sucessivos em torno do ponto quântico de 62nm cujas medidas são mostradas na figura 3.9. Em (c) e (d) é possível ver algumas das regiões em que há caminhos paralelos para a corrente no circuito.

3.3 – Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno desordenadas

Os primeiros estudos experimentais em nanofitas de grafeno fabricadas por técnicas litográficas, como as que usamos, mostraram que as nanofitas desse tipo apresentam um *gap* de transporte que é independente da orientação cristalográfica da nanofita [5- 8]. Esta constatação contraria cálculos teóricos em nanofitas com bordas ideais que apontam uma dependência do *gap* das nanofitas com a sua largura e com a orientação das bordas, *zig-zag* ou *armchair* [9- 11]. O que chamamos de *gap* de transporte é identificado por alguma região nas medidas de transporte em que a condutância é nula. O *gap* é uma região de energias proibidas no espectro de energia da nanofita e que deve gerar um *gap* de transporte.

O desacordo entre teoria e experimento tem origem no fato de que as nanofitas estudadas experimentalmente, fabricadas por litografia, não têm bordas perfeitas e, além disso, estão expostas a um ambiente – substrato, resíduos de fabricação, etc – que introduz um

potencial de desordenado que pode alterar as propriedades de transporte das nanofitas. A partir das constatações experimentais de que as nanofitas sempre apresentam um *gap* de transporte, que é independente da orientação cristalográfica, novos estudos teóricos considerando a desordem das bordas das nanofitas foram feitos para explicar os mecanismos que levam ao *gap* de transporte [12 -17].

Para estudar experimentalmente os mecanismos de condução nas nanofitas de grafeno fizemos amostras, utilizando técnicas de litografia já descritas anteriormente, sobre um substrato de silício altamente dopado, coberto com 285nm de SiO₂. O silício é o eletrodo do *gate* e o SiO₂ é o isolante. Foram estudadas 41 nanofitas com larguras, W , entre 20nm e 120nm e comprimentos, L , entre 0,5 μ m e 2 μ m. Foram fabricadas também nanofitas com um *gate* sobre o grafeno além do *gate* padrão no substrato. O isolante do *gate* superior é composto por 15nm de silsesquioxano de hidrogênio (HSQ) e 10nm de HfO₂ e o eletrodo é um contato metálico. As nanofitas com *gate* superior servem para um estudo que será descrito mais a frente.

O problema de escala do *gap* de transporte nas nanofitas de dimensões variadas foi estudado analisando a variação das energias características com a largura W e o comprimento L das nanofitas. Este estudo evidenciou que o mecanismo de transporte em nanofitas desordenadas é o *hopping* através de estados localizados, cujo tamanho é comparável à largura das nanofitas.

Para determinar as energias características associadas ao transporte nas nanofitas de grafeno, estudamos a dependência com a temperatura do mínimo de condutância das nanofitas em medidas de $G \times V_g$. Em temperatura de ~ 2 K, as nanofitas de grafeno apresentam uma região de condutividade bastante reduzida para V_g próximo ao ponto de neutralidade de carga, como pode ser observado na figura 3.11(a). Essa supressão da condutividade evidencia a formação de um *gap* de transporte nas nanofitas. Para medir a largura do *gap* de transporte em termos da tensão de *gate*, ΔV_g , suavizamos a curva $G(V_g)$ e extrapolamos para zero a reta que ajusta a parte da curva que está fora da região de condutância suprimida, como pode ser percebido na figura 3.11(a).

Para traduzir ΔV_g em energia Δ_m usamos a fórmula 3.11, que é obtida a partir do espectro de energia do grafeno:

$$\Delta_m = \hbar v_F \sqrt{2\pi C_g \Delta V_g} / e, \quad (3.11)$$

onde $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de planck, v_F é a velocidade de Fermi no grafeno que é 10⁶ m/s, C_g é a capacitância da nanofita em relação ao *gate* do substrato e e é a carga do

elétron. A capacitância C_g de cada nanofita foi calculada usando um modelo de elemento finito, e assim foi obtida a energia Δ_m para cada uma das nanofitas medidas.

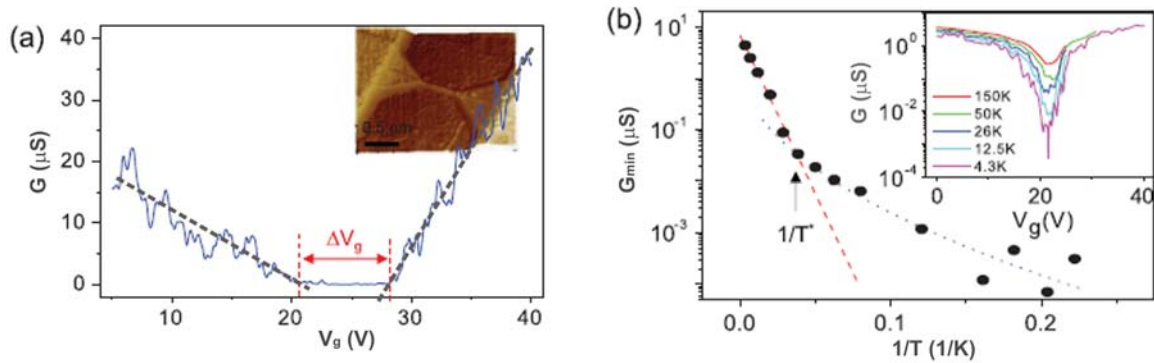


Figura 3.11: (a) Condutância x tensão de *gate* de uma nanofita de largura $W = 36nm$ e comprimento $L = 500nm$. O valor do *gap* de transporte em termos da tensão de *gate* ΔV_g é indicado. A inserção no canto superior direito mostra uma imagem de microscopia de força atômica da nanofita medida. (b) Dependência com a temperatura do mínimo de condutância da mesma nanofita mostrada em (a). A linha tracejada é um ajuste para o comportamento simplesmente ativado e a linha pontilhada é um ajuste para o comportamento de *hopping* de alcance variável com $\gamma=1/2$. A inserção mostra curvas $G \times V_g$ para várias temperaturas. Figuras obtidas da referência [1].

Na região do *gap* de transporte, em que a condutância é bastante suprimida em baixa temperatura, o mecanismo de transporte de cargas é através de *hopping* termicamente ativado entre estados localizados. Para estudar a ativação térmica da condução no *gap* estudamos a dependência do mínimo de condutância G_{min} nas curvas $G(V_g)$ em função da temperatura. Algumas curvas $G(V_g)$ para uma mesma amostra em temperaturas diferentes estão apresentadas no gráfico em inserção na figura 3.11(b).

Para cada nanofita medida, fizemos um gráfico de Arrhenius dos mínimos de condutância, $G_{min} \times T^{-1}$, para observar a dependência de G_{min} com a temperatura, figura 3.11(b). Observamos que todas as nanofitas de grafeno com $W \leq 80nm$ têm um comportamento que é simplesmente ativado em altas temperaturas e consistente com *hopping* de alcance variável em baixas temperaturas. A transição entre os dois regimes ocorre a uma temperatura que chamamos de T^* . O transporte simplesmente ativado em altas temperaturas ($T > T^*$) pode ser caracterizado por uma energia de ativação E_a obtida do ajuste da relação entre a condutância e temperatura $-G \sim \exp(-E_a/2k_B T)$ – com o gráfico de Arrhenius (linha tracejada na figura 3.11(b)). O comportamento geral para a região de baixa temperatura ($T < T^*$) é consistente com uma relação do tipo $G \sim \exp(-(T_0/T)^\gamma)$, com $\gamma=1/2$ e T_0 constante, que

descreve o *hopping* de alcance variável em sistemas mesoscópicos quase unidimensionais, como as nanofitas.

A partir das medidas de $G(V_g)$ obtemos três energias características – Δ_m , E_a e $k_B T^*$ – para cada uma das nanofitas. Para observar a relação entre as energias características e o comprimento W das nanofitas traçamos um gráfico com o valor dessas energias em função de W , mostrado na figura 3.12. Fica claro nesse gráfico que as três energias características obedecem a relação geral $\Delta_m > E_a > k_B T^*$ para cada W . Além disso, Δ_m , E_a e $k_B T^*$ parecem depender sensivelmente do valor do confinamento lateral W das nanofitas e não tanto do comprimento delas, que no gráfico é representado por símbolos diferentes. As energias características parecem ser proporcionais ao inverso da largura das nanofitas.

Definimos uma largura normalizada para as nanofita $w=(W-W_0)/a_0$, onde $a_0=0,142nm$ é o comprimento das ligações entre átomos de carbono e W_0 é um parâmetro introduzido fenomenologicamente. Com isso podemos ajustar razoavelmente bem os dados experimentais usando as seguintes relações: $\Delta_m = \Delta_m^0 / w$, $E_a = E_a^0 / w$ e $T^* = T_0^* / w$ onde $\Delta_m^0 = 36,3eV$, $E_a^0 = 3,39eV$ e $k_B T_0^* = 347meV$, com $W_0 = 12nm$ para os três ajustes. O parâmetro W_0 é um ajuste fenomenológico e pode ser associado a parâmetros diferentes, de acordo com a teoria que se usa para explicar o transporte nas nanofitas.

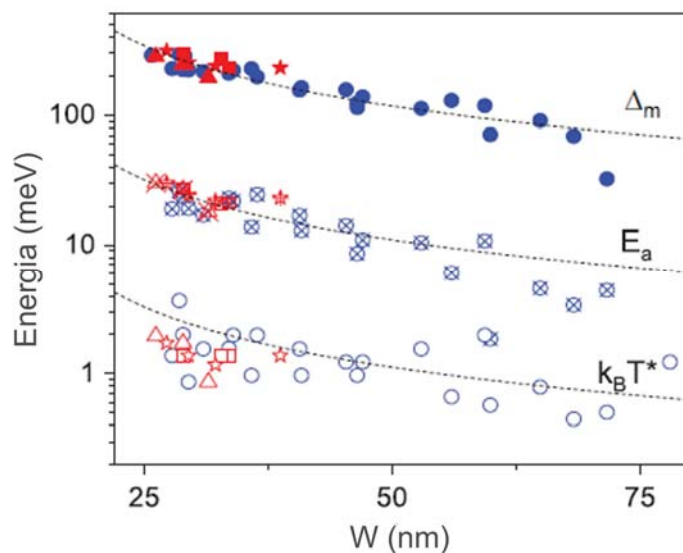


Figura 3.12: Escalas de energia das nanofitas de grafeno. Δ_m é representada pelos símbolos preenchidos, E_a é representada pelos símbolos com um x dentro e $k_B T^*$ é representada pelos símbolos não preenchidos. Círculos, triângulos, quadrados e estrelas correspondem a fitas com $L = 0,5\mu m$, $L = 1\mu m$, $L = 1,5\mu m$ e $L = 2\mu m$, respectivamente. As linhas tracejadas correspondem aos ajustes descritos no texto. Figuras obtidas da referência [1].

O fato de $\Delta_m^0 \approx 10E_a^0$ reforça a suposição de que o transporte é através de *hopping* termicamente ativado entre estados localizados dentro do *gap*. Se o transporte fosse termicamente ativado por estados estendidos ao longo do comprimento da fita, então a energia de ativação deveria ser da ordem da energia Δ_m^0 , associada ao *gap*. O que é sugerido teoricamente [13] é que a desordem nas bordas das nanofitas introduz localização das funções de onda sendo o comprimento de localização decrescente com a diminuição da energia do estado. Dessa forma, forma-se um *gap* de transporte com estados altamente localizados entre as bordas de mobilidade. Este *gap* de transporte é mais largo que o *gap* de bandas das nanofitas ideais e pode ser associado ao valor de Δ_m . Nessa linha de raciocínio, Querlioz et. al. [14] calcularam o prefator $\Delta_m^0 \approx 32,2eV$ pela média do comportamento das nanofitas com várias configurações de desordem das bordas. A boa concordância entre os valores de Δ_m^0 obtidos do cálculo e do ajuste dos dados experimentais dá suporte à suposição de que os defeitos das bordas das nanofitas criam estados localizados.

O valor de E_a^0 também pode ser comparado com o de cálculos teóricos. O argumento é que a desordem nas bordas das nanofita cria grandes variações da densidade de estados ao longo da nanofita, efetivamente bloqueando os caminhos de condução e criando um arranjo quasi-unidimensional de estados localizados. Assim o transporte se dá através de *hopping* termicamente ativado entre estados vizinhos. De acordo com Mantin e Blanter [16] a separação energética entre estados vizinhos é determinada por $\sim t'/w$ onde $t' \approx 0,2t$ é o elemento de matriz de *hopping* entre átomos de carbono segundos vizinhos no grafeno e $t \approx 2,8eV$ é o elemento de matriz de *hopping* entre átomos de carbono primeiros vizinhos no grafeno. A comparação a ser feita é entre o valor obtido experimentalmente $E_a^0 = 3,39eV$ e o valor que vem da teoria $2t' = 1,2eV$. Estes dois valores não concordam tão bem, no entanto, como sugerido por Martin e Blanter, a energia de ativação, como nós a definimos, também tem uma contribuição de energia de carregamento, que ficará mais clara ao compararmos as nanofitas apenas com o *gate* no substrato e as nanofitas que também têm o *gate* superior.

Em outro trabalho teórico [18] Rodin e Fogler calculam numericamente a temperatura na qual deve haver a transição entre *hopping* de primeiros vizinhos e *hopping* de alcance variável como sendo $T^* = E_a / k_B \alpha$, onde $\alpha \approx 8$. Em comparação, a partir dos dados experimentais temos $E_a / k_B T^* = 9,8$. Mais uma vez a proximidade entre os valores dá ainda mais suporte à suposição de transporte por *hopping* termicamente ativado entre estados localizados.

Outra forma de estudar o transporte na região em que a condutividade é suprimida é através das características de transporte não lineares do sistema. Para isso, variamos a tensão de *bias* V_b aplicada às nanofitas em várias tensões de *gate* em torno do ponto de neutralidade de carga enquanto medimos a condutância diferencial do sistema. Estas medidas são feitas utilizando o circuito esquematizado na figura 3.13. Com estas medidas obtemos um gráfico tridimensional da condutância diferencial em função da tensão de *bias* e da tensão de *gate*, como pode ser visto na figura 3.14(a).

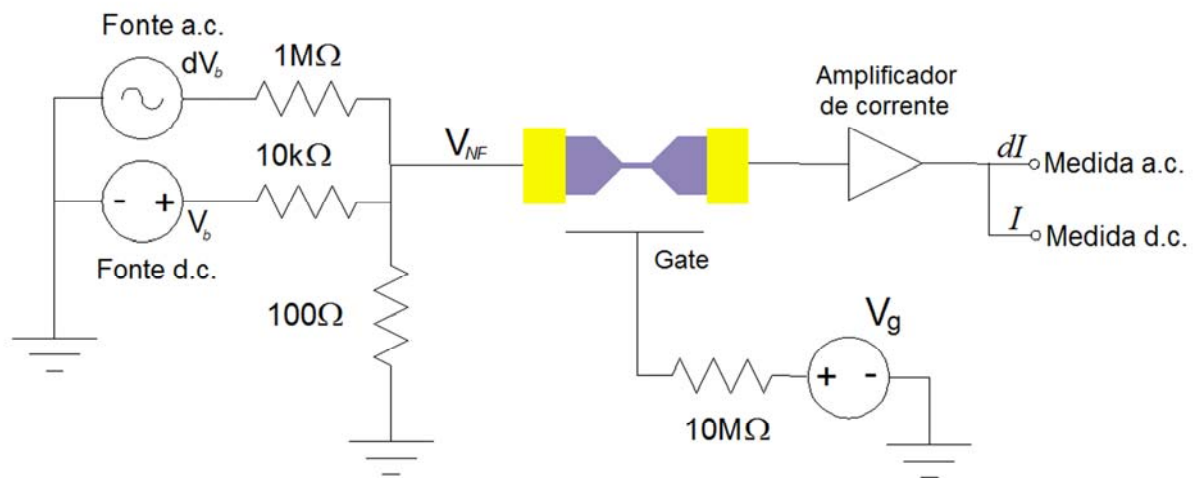


Figura 3.13: Esquema representativo do circuito utilizado para medir a condutância diferencial e a condutância d.c. das nanofitas de grafeno.

A figura 3.14(b) exibe a corrente medida com V_g fixo e V_b variando em torno de 0V. Definimos ΔV_b , como mostrado na figura 3.14(b), pelo aumento abrupto do valor absoluto da corrente na escala logarítmica, curva verde em 3.14(b).

O valor da energia $e\Delta V_b$ poderia, a princípio, ser interpretado como um *gap* de energia. No entanto, quando plotamos o valor de ΔV_b em função da largura W da nanofita percebemos que existe uma grande dependência com o comprimento L da nanofita, figura 3.14(c). Como o transporte elétrico nas nanofitas de grafeno desordenadas é difusivo, faz sentido pensar que o campo elétrico é quem controla o transporte no *gap*. Dessa forma, podemos associar o valor de ΔV_b a um campo elétrico crítico definido como $\epsilon_{cr} = \Delta V_b / L$. Com o valor de ϵ_{cr} fazemos o gráfico de ϵ_{cr} em função de W e recuperamos a dependência apenas com W , figura 3.14(d).

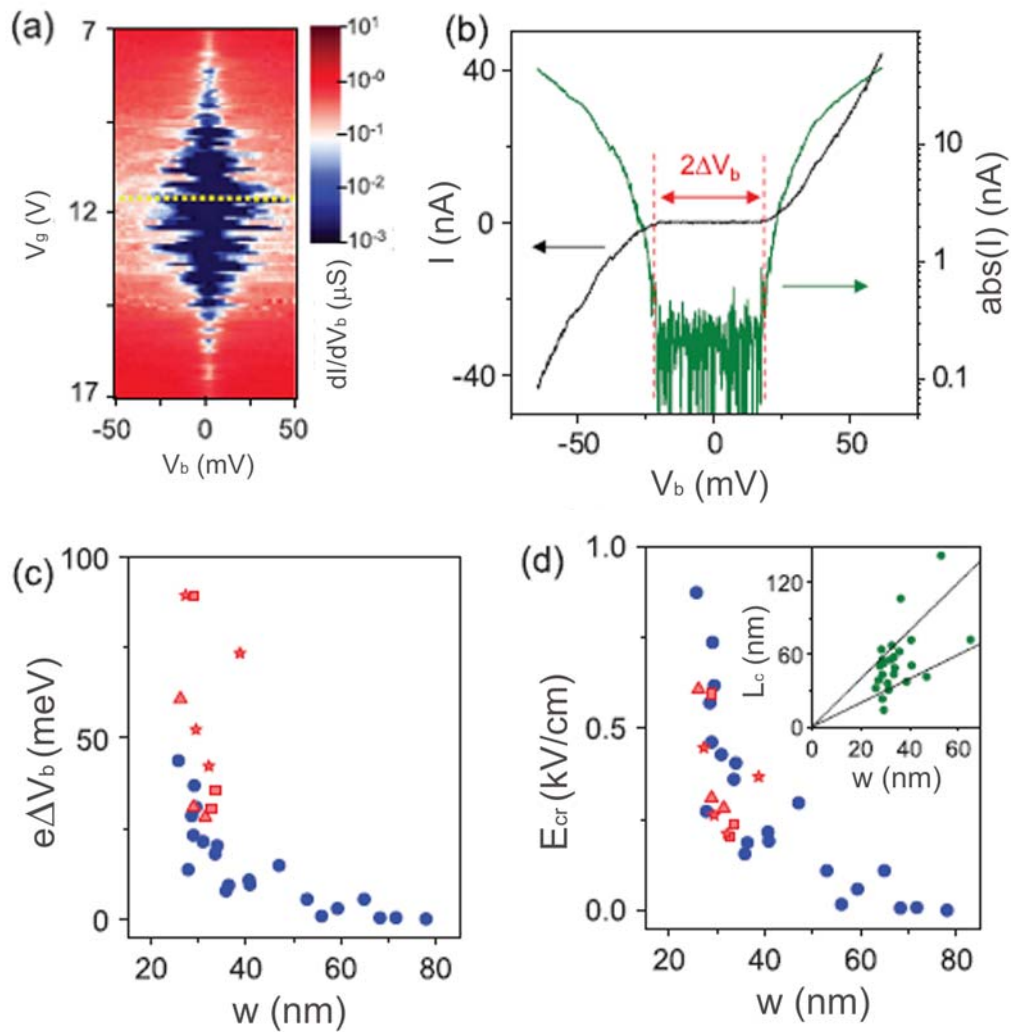


Figura 3.14: (a) Condutância diferencial medida em uma nanofita com $L = 1\mu\text{m}$ e $W = 31\text{nm}$. (b) Corrente em função de V_b com V_g fixo no valor indicado pela linha pontilhada em (a). O valor de ΔV_b está destacado pelas linhas pontilhadas verticais. (c) ΔV_b em função da largura da nanofita W . Os símbolos seguem a mesma convenção da figura 3.12. (d) Campo elétrico crítico ϵ_{cr} obtido dos dados em (c). A inserção mostra L_c , obtido da associação de ϵ_{cr} com T^* , em função de W . As linhas representam as curvas $L_c = W$ e $L_c = 2W$. Figuras obtidas da referência [1].

Como estamos tratando de um sistema desordenado no qual o transporte se dá por *hopping* entre estados localizados, o campo elétrico pode ser tratado como uma temperatura efetiva definida por $k_B T_{ef} = eEL_c$, onde L_c é o comprimento médio de *hopping* entre estados localizados. Sabemos que a temperatura T^* é a temperatura na qual ocorre a transição entre transporte por *hopping* de primeiros vizinhos e transporte por *hopping* de alcance variável. Se associarmos T^* à transição que ocorre em ϵ_{cr} podemos estimar o valor de $L_c \approx k_B T^* / e\epsilon_{cr}$. Para a maior parte das nanofitas de grafeno que medimos $W \leq L_c < 2W$, (ver inserção na figura 3.14(d)), o que dá ainda mais suporte à suposição de que o transporte nas nanofitas é

efetivamente unidimensional. Deve-se destacar que L_c é a distância média entre estados que é diferente do comprimento de localização da função de onda, que se espera ser da ordem de W [19].

Por fim, estudamos a influência dos efeitos de carregamento no transporte pelas nanofitas de grafeno. Para isso foram fabricadas nanofitas que além do *gate* do substrato possuem também um *gate* superior através do qual pode-se controlar a densidade de portadores na nanofita. Nas nanofitas em que o transporte é por *hopping* entre estados localizados, o efeito da interação coulombiana é abrir um pequeno *gap* coulombiano próximo da superfície de Fermi. Efetivamente, este *gap* contribui para a energia de ativação E_a , juntamente com o espaçamento entre níveis de uma partícula t'/w . Dessa forma, a energia de ativação pode ser escrita como $E_a \approx t'/w + E_c$, onde E_c é a energia coulombiana de carregamento. Comparando as medidas de nanofitas com dimensões semelhantes e com diferentes tipos de *gate* podemos encontrar a relação entre E_a e E_c .

A energia de ativação é obtida do comportamento em alta temperatura do gráfico de Arrhenius da condutância das nanofitas. Como pode ser visto na figura 3.15, a energia de ativação de nanofitas com *gates* diferentes é também diferente. As nanofitas que tem apenas *gate* no substrato são do tipo I, que pode ser visto na inserção da figura 3.15, e têm energia de ativação E_a^I . As nanofitas com *gate* superior são do tipo II e têm energia de ativação E_a^{II} . As nanofitas dos dois tipos e com mesmas dimensões podem ser comparadas. A partir de dois dispositivos do tipo I e quatro dispositivos do tipo II com mesmas dimensões obtivemos $E_a^I = 15\text{meV}$ e $E_a^{II} = 8,4\text{meV}$. A contribuição energética correspondente à separação entre estados localizados t'/w é a mesma, já que w depende apenas da geometria. No entanto, a capacitância em relação ao *gate* é bem diferente para os dois tipos de nanofitas e obedece a relação $C^{II} / C^I \approx 4$, já que o *gate* superior é bem mais próximo da nanofita e também é separado da fitas por um dielétrico de constante dielétrica maior. Com isso a relação entre as energias coulombianas de carregamento deve ser $E_c^I / E_c^{II} \approx 4$. Assim, podemos escrever a seguinte relação $E_a^I - E_c^I = E_a^{II} - E_c^{II} = t'/w$ que, em conjunto com $E_a^I / E_a^{II} \approx 2$ e $E_c^I / E_c^{II} \approx 4$, nos dá $E_c^I / E_a^I \approx 0,6$, ou seja, mais da metade da energia de ativação corresponde à energia de carregamento dos estados localizados.

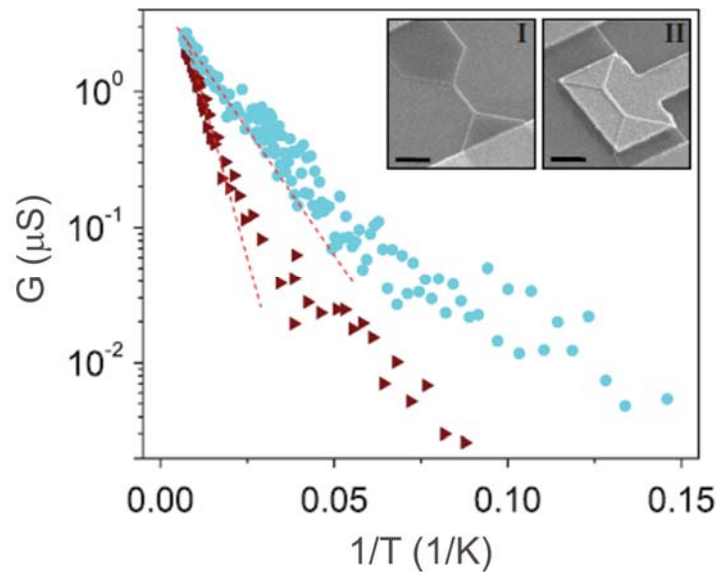


Figura 3.15: Dependência com a temperatura do mínimo da condutância de nanofitas apenas com o *gate* do substrato (círculos) e com o *gate* do substrato e um *gate* superior (triângulos). Todos os dispositivos com aproximadamente mesmo W e L . As linhas tracejadas são os ajustes para o comportamento simplesmente ativado no regime de alta temperatura. As inserções mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura em um dispositivo que tem apenas o *gate* do substrato, número I, à esquerda, e de um dispositivo com *gate* do substrato e *gate* superior, número II, à direita. As barras de escala representam 500nm. Figuras obtidas da referência [1].

Todas as medidas apresentadas são consistentes com modelo que preve que o *gap* de transporte nas nanofitas de grafeno fabricadas por litografia se forma devido ao aparecimento de estados localizados induzidos pela desordem das bordas. Na região do *gap*, o transporte é através do *hopping* termicamente ativado por estados localizados podendo ser entre primeiros vizinhos ou de alcance variável, de acordo com a temperatura. A energia de ativação do transporte em alta temperatura é a soma da diferença de energia entre estados e a energia de carregamento dos estados. A distância média entre os estados localizados é geralmente maior que a largura das nanofitas e menor que $2W$, o que corrobora a interpretação de transporte quase unidimensional nas nanofitas do tipo que fabricamos.

Apesar de as medidas serem consistentes com o modelo de formação de estados localizados pela presença de desordem nas bordas, elas não são suficientes para excluir a possibilidade de que haja outra origem para a formação de estados localizados. É possível que haja um pequeno *gap* devido ao confinamento lateral que combinado ao potencial desordenado gerado pelo ambiente das nanofitas – impurezas no substrato ou na superfície das nanofitas – produza estados localizados ou pontos quânticos isolados ao longo da nanofita.

Esta interpretação de que o potencial desordenado é responsável pelo *gap* é defendida por Gallagher, Todd e D. Goldhaber-Gordon [20] que apresentam evidência de bloqueio coulombiano no transporte na região do *gap* em nanofitas curtas $L \leq 200nm$. Além disso, a variação da posição e da largura do *gap* de transporte nas nanofitas após tratamento térmico também é apresentada como evidência de que a origem desse *gap* é o potencial desordenado do ambiente das nanofitas.

É possível que nas nanofitas que estudamos exista um efeito combinado do potencial desordenado do ambiente e da desordem das bordas que não podem ser distinguidos a partir das medidas que realizamos. Para que seja possível distinguir qual é a origem do *gap* de transporte nas nanofitas – desordem do ambiente x desordem das bordas – é preciso eliminar uma das fontes de desordem. A fabricação de nanofitas com bordas atômicamente ordenados, de nanofitas suspensas ou sobre substratos mais homogêneos como o h-BN podem ser alguns caminhos a serem explorados para resolver a questão da origem do *gap* de transporte nas nanofitas.

3.4 – Conclusão

O entendimento do transporte em nanoestruturas de grafeno é bastante importante pois com essas estruturas podemos introduzir um *gap* de energia no espectro do grafeno, ampliando as possibilidades de aplicação desse material.

Com o estudo da funcionalização de nanoestruturas de grafeno – nanofitas e pontos quânticos – pretendíamos entender a influência de diferentes moléculas nas propriedades de transporte do grafeno. A principal mudança observada foi uma mudança da dopagem das nanofitas ao serem submetidas à funcionalização. De acordo com o modelo desenvolvido para analisar os dados experimentais a funcionalização parece ser efetiva nas bordas da estrutura de grafeno e apenas um pequeno efeito é associado à transferência de carga no plano do grafeno. Tentamos fabricar pontos quânticos de grafeno, que são estruturas em que se pode obter a capacitância diretamente de medidas elétricas. No entanto, o processo de fabricação de pontos quânticos é diferente do processo de fabricação das nanofitas e não conseguimos aperfeiçoá-lo o suficiente para obter amostras que funcionassem. Como o projeto foi desenvolvido durante o estágio sanduiche, cujo tempo é limitado, não foi possível concluir o estudo de funcionalização em nanoestruturas.

Com relação ao transporte nas nanofitas feitas por litografia chegamos à conclusão que o *hopping* termicamente ativado através de estados localizados é o mecanismo de transporte relevante para energias próximas do *gap*. Além disso, o *gap* de transporte, que é característico dessas estruturas, parece ter origem na desordem das bordas das nanofitas que faz com que os estados próximos do ponto de neutralidade de carga se tornem localizados. No entanto, com os dados obtidos, não é possível excluir o cenário em que o *gap* é devido ao potencial desordenado do ambiente das nanofitas que, em conjunto com um pequeno *gap* de confinamento, forma pontos quânticos ao longo da nanofita e suprime a condução pelo efeito de bloqueio coulombiano. O entendimento do transporte nas nanofitas é importante, justamente porque estas estruturas têm um caráter semicondutor que pode ser importante para o desenvolvimento de circuitos de grafeno.

3.5 – Referências

- [1] M.Y. Han, J.C. Brant, and P. Kim, Electron Transport in Disordered Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 056801(2010).
- [2] L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov and A.K. Geim, Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots. *Science* **320**, 356(2008).
- [3] C. Stampfer, E. Schurtenberger, F. Molitor, J. Güttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, Tunable graphene single electron transistor. *Nano Lett.* **8**, 2378(2008).
- [4] S. Schnez, F. Molitor, C. Stampfer, J. Güttinger, I. Shorubalko, T. Ihn, and K. Ensslin Observation of excited states in a graphene quantum dot. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 012107(2009).
- [5] M. Han, B. Özyilmaz, M.Y. Han, Y. Zhang, and P. Kim, Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805(2007).
- [6] C. Stampfer, J. Güttinger, S. Hellmüller, F. Molitor, K. Ensslin, and T. Ihn, Energy Gaps in Etched Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056403(2009).
- [7] F. Molitor, A. Jacobsen, C. Stampfer, J. Güttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, Transport gap in side-gated graphene constrictions. *Phys. Rev. B* **79**, 075426(2009).
- [8] K. Todd, H.-T. Chou, S. Amasha, and D. Goldhaber-Gordon, Quantum dot behavior in graphene nanoconstrictions. *Nano Lett.* **9**, 416(2009).
- [9] Y.W. Son, M.L. Cohen, and S.G. Louie, Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803(2006).

- [10] L. Brey and H. Fertig, Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Phys. Rev. B* **73**, 235411(2006).
- [11] V. Barone, O. Hod, and G.E. Scuseria, Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Lett.* **6**, 2748(2006).
- [12] F. Sols, F. Guinea and A. Castro Neto, Coulomb Blockade in Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 166803(2007).
- [13] D. Gunlycke, D.A. Areshkin and C.T. White, Semiconducting graphene nanostrips with edge disorder. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 142104(2007).
- [14] D. Querlioz, Y. Apertet, a Valentin, K. Huet, a Bournel, S. Galdin-Retailleau, and P. Dollfus, Suppression of the orientation effects on bandgap in graphene nanoribbons in the presence of edge disorder. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 042108(2008).
- [15] E. Mucciolo, A. Castro Neto, and C. Lewenkopf, Conductance quantization and transport gaps in disordered graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **79**, 075407(2009).
- [16] I. Martin and Y. Blanter, Transport in disordered graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **79**, 235132(2009).
- [17] S. Adam, S. Cho, M. Fuhrer, and S. Das Sarma, Density Inhomogeneity Driven Percolation Metal-Insulator Transition and Dimensional Crossover in Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046404(2008).
- [18] A. Rodin, and M. Fogler, Numerical studies of variable-range hopping in one-dimensional systems. *Phys. Rev. B* **80**, 155435(2009).
- [19] G. Schubert, J. Schleede and H. Fehske, Anderson disorder in graphene nanoribbons: A local distribution approach. *Phys. Rev. B* **79**, 235116(2009).
- [20] P. Gallagher, K. Todd, and D. Goldhaber-Gordon, Disorder-induced gap behavior in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **81**, 115409(2010).

Capítulo 4

Histerese na resistência elétrica de grafeno sobre substratos com baixa dopagem

4.1 – Introdução

Neste capítulo será descrito o estudo realizado em amostras de grafeno fabricadas em um substrato de Si/SiO₂ no qual o Si é pouco dopado.

Os primeiros estudos realizados em flocos de grafeno isolados sobre um substrato [1,2] foram feitos em dispositivos nos quais o grafeno foi depositado por esfoliação sobre um substrato de óxido de silício sobre silício, no qual o silício é altamente dopado e a camada de óxido de silício tem espessura bem definida. A escolha do tipo de substrato, e especialmente a espessura da camada isolante de óxido de silício, foi importante, pois possibilitou a visualização do grafeno utilizando apenas o microscópio ótico [3]. O substrato de Si/SiO₂ tornou-se então a plataforma padrão para o estudo do grafeno produzido por esfoliação. Este tipo de substrato é interessante não apenas por permitir a visualização direta do grafeno, mas por ser constituído por materiais cujas propriedades são bastante conhecidas, o que facilita a integração do grafeno com as tecnologias já existentes baseadas no Si.

O fato de o grafeno estar em contato com a superfície do óxido de silício, no entanto, impõe limites às propriedades de condução do grafeno. A rugosidade da superfície do óxido [4, 5], a existência de impurezas carregadas distribuídas aleatoriamente no óxido [6, 7] e a interação entre os elétrons no grafeno e os fonôns do óxido [8] são algumas das causas de espalhamento no grafeno, limitando a mobilidade dos dispositivos produzidos com este material sobre o substrato de Si/SiO₂. Amostras de grafeno suspenso [9, 10] e sobre superfícies isolantes mais homogêneas que o SiO₂ [11, 12] têm sido estudadas com o intuito de conseguir maior mobilidade elétrica e maior homogeneidade na distribuição de cargas nas amostras de grafeno.

Apesar de se buscar outras superfícies para fazer contato direto com o grafeno, o Si altamente dopado ainda é o substrato mais utilizado. O Si, nesse caso, é um semicondutor degenerado e se comporta de forma semelhante a um contato metálico que pode ser usado

como *gate* que permite um controle da densidade de carga no grafeno quando tensão de *gate* é aplicada ao dispositivo.

O uso de um substrato de Si/SiO₂ com o silício pouco dopado possibilita explorar a variação de capacitância do dispositivo com as condições ambientais e com a tensão de *gate* aplicada, como será detalhado a seguir. Este estudo mostra a possibilidade de se utilizar propriedades conhecidas dos materiais semicondutores para desenvolver dispositivos de grafeno, integrando tecnologias já conhecidas com as propriedades eletrônicas do grafeno visando à criação de dispositivos com funcionalidades específicas como, por exemplo, o chaveamento ótico, que será demonstrado.

Para facilitar o entendimento vamos convencionar que, quando mencionarmos a capacitância do dispositivo, estaremos nos referindo à capacitância por unidade de área e considerando a densidade de carga no grafeno uniforme. Essa é a convenção normalmente usada para dispositivos de grafeno e vai fazer com que as equações apresentadas neste texto fiquem consistentes com a literatura da área.

4.2 – Descrição dos dispositivos e medidas

Os dispositivos estudados foram construídos a partir de flocos de grafeno esfoliados sobre substratos de Si/SiO₂. A espessura do óxido é 100nm em alguns dispositivos e 300nm em outros e será explicitada quando as medidas forem apresentadas. O silício do substrato tem orientação (100) e é tipo n, dopado com fósforo. Nominalmente a resistividade do substrato é de 10 Ωcm, mas o valor medido, à temperatura ambiente, foi de 1,0 Ωcm. Dessa forma, a dopagem do substrato deve estar entre 10¹⁴cm⁻³ e 10¹⁵cm⁻³, que não é suficiente para tornar o silício degenerado.

A partir dos flocos de grafeno sobre o substrato fabricamos dispositivos na forma de ponte Hall utilizando as técnicas de litografia por feixe de elétrons, descritas anteriormente. Esse tipo de geometria permite a medição da resistência do grafeno numa configuração de quatro pontos e facilita a interpretação dos valores medidos. As representações esquemáticas do dispositivo utilizado e do circuito de medidas são mostradas nas figuras 4.1 e 4.2. A medida com quatro pontos utiliza pares de contatos diferentes para aplicar corrente e para medir a diferença de potencial no dispositivo. Com essa configuração, fica-se livre de efeitos de quedas de potencial nos contatos – resistência de contato – uma vez que não há corrente

através dos terminais em que se mede a diferença de potencial, pois o voltímetro tem alta impedância de entrada.

As medidas que realizamos foram de resistência em função da tensão de *gate* aplicada no dispositivo, $R(V_g)$. Cada amostra foi medida dentro de um criostato de He em que é possível variar a temperatura. Um LED (*light emitting diode*) de luz branca foi montado próximo à amostra de forma a possibilitar a exposição controlada dela à luz. Assim obtivemos várias curvas $R(V_g)$ em condições diferentes de iluminação e temperatura para várias amostras.

Para realizar as medidas com sinais de baixa amplitude e para reduzir os níveis de ruídos, utilizamos amplificadores *lock-in* para as medidas de tensão nas amostras. Na configuração que utilizamos, mostrada na figura 4.2, um sinal alternado de 13,3Hz e 1,0V rms é produzido pelo oscilador interno do amplificador *lock-in* e a diferença de potencial V no dispositivo é medida utilizando-se os dois canais do amplificador *lock-in* no modo diferencial ($A-B$). Como a amplitude do sinal de entrada é sempre 1,0V em nossas medidas a corrente I no dispositivo é aproximadamente constante e igual à 100nA devido à presença do resistor de 10M Ω em série com o canal de condução do grafeno. Podemos dizer que a corrente é limitada pelo resistor de 10M Ω pois, este valor de resistência é muito maior que o da resistência do canal de condução do grafeno, que é da ordem de 10 a 50k Ω . Assim, a resistência R da amostra é $R=V/I$.

A tensão de *gate* é controlada utilizando-se uma fonte de tensão contínua ligada ao *gate* através de um resistor de 50M Ω que serve como proteção no caso de ruptura do óxido de silício.

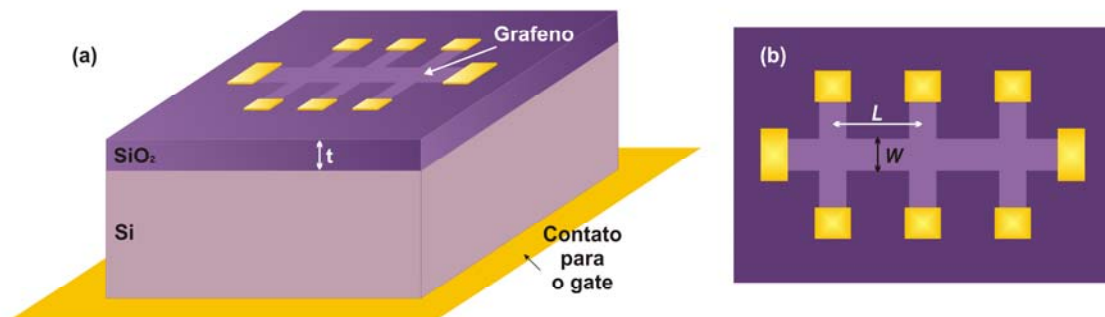


Figura 4.1:Esquema do dispositivo de grafeno em forma de ponte Hall. (a) Vista lateral do dispositivo. A espessura do óxido de silício é t e a da camada de Si é da ordem de 1mm. O contato para o *gate* é feito no Si utilizando-se tinta prata. (b) Vista superior do dispositivo. O canal de condução tem largura W e a distância entre os contatos laterais é L .

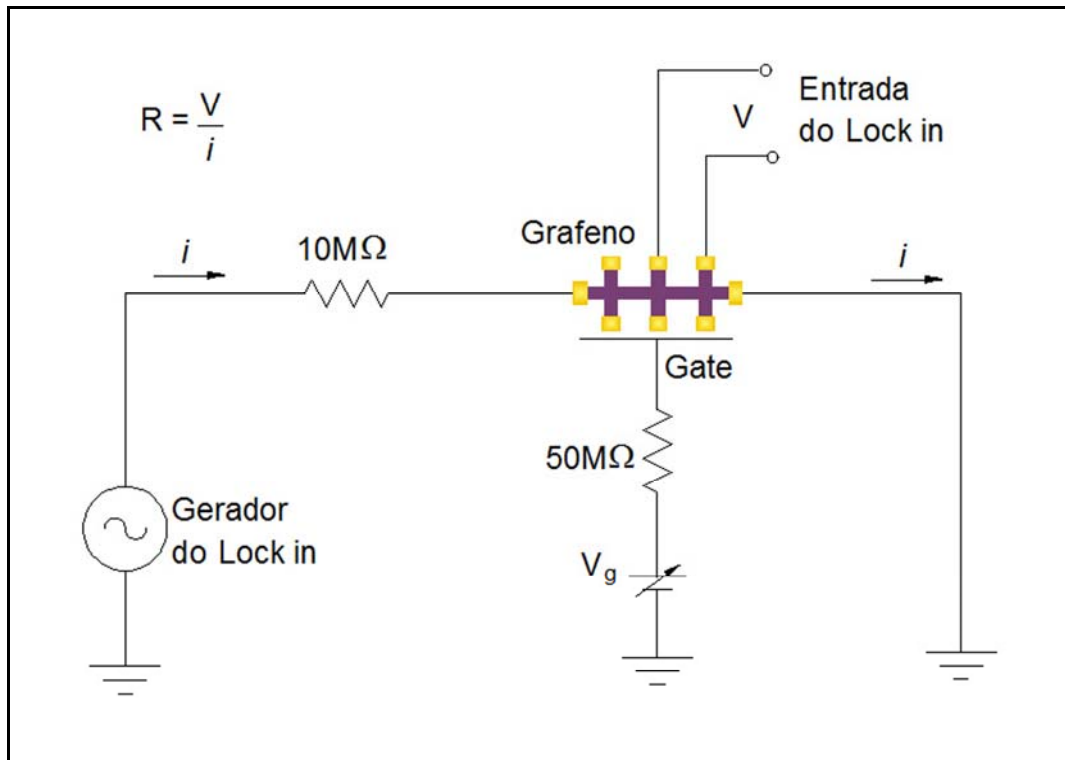


Figura 4.2: Esquema do circuito utilizado para medida de resistência nos dispositivos de grafeno. O *lock-in* é utilizado para aplicar a tensão de entrada e para medir a diferença de potencial na amostra. O resistor de $10\text{M}\Omega$ é utilizado para ajustar a corrente no circuito. O resistor de $50\text{M}\Omega$ é um resistor de proteção para o *gate*. V_g é uma fonte de tensão contínua ajustável para aplicar tensão ao *gate*.

Como já foi descrito anteriormente, para dispositivos de grafeno processados sobre substratos de Si altamente dopado $R \propto V_g^{-1}$, para qualquer valor de V_g que não seja muito próximo do ponto de neutralidade de carga e em qualquer temperatura e condição de iluminação. As curvas $R(V_g)$ dos dispositivos fabricados sobre substratos de Si pouco dopado, no entanto, apresentam marcante dependência com a temperatura e com a iluminação. Quando o dispositivo está em temperatura ambiente, 300K, as curvas $R(V_g)$ são semelhantes às curvas que se obtêm em uma amostra de grafeno feita no substrato de Si degenerado, como será mostrado mais à frente. Já quando a temperatura é baixa, 77K, por exemplo, as curvas $R(V_g)$ para a amostra iluminada e não iluminada são muito diferentes sendo que a curva para a amostra no escuro apresenta uma grande dependência com a faixa de varredura da tensão de *gate*, podendo apresentar um efeito de histerese.

4.3 – O capacitor mos de grafeno

O comportamento da resistência do grafeno em função da tensão de *gate* é diferente do convencional quando o dispositivo, feito sobre substrato pouco dopado, é medido no escuro e em baixa temperatura e pode ser explicado pela variação na distribuição de cargas no substrato durante a varredura da tensão de *gate*. A variação da distribuição de cargas no substrato é o que define a capacitância do dispositivo e a carga induzida no grafeno para cada valor de tensão de *gate*. O dispositivo feito sobre substrato pouco dopado, quando em baixa temperatura, apresenta uma capacitância que varia com a tensão de *gate*.

Vamos primeiramente explicar a relação entre a capacitância do dispositivo e a resistência do grafeno em função da tensão de *gate* e, em seguida, entender por que a capacitância do dispositivo varia com a tensão de *gate*, a iluminação e a temperatura. Com isso poderemos explicar os resultados das medidas realizadas.

A resistência da amostra de grafeno em função da tensão de *gate*, quando medida na configuração mostrada na figura 4.2, pode ser escrita como:

$$R = \left| \frac{L}{W\mu en} \right|, \quad (4.1)$$

onde L é o comprimento do canal de condução entre os dois terminais, W é a largura do canal, μ é a mobilidade do grafeno, e é o valor do módulo da carga do elétron e n é a densidade de portadores de carga no grafeno ($n > 0$ para buracos e $n < 0$ para elétrons). A densidade de carga no grafeno é dada por:

$$n = n_0 - CV_g / e, \quad (4.2)$$

onde $n_0 = n(V_g = 0)$ e C é a capacitância do dispositivo. Assim, a resistência do grafeno em função da tensão de *gate* é dada por:

$$R = \left| \frac{L}{W\mu e [n_0 - (CV_g / e)]} \right|. \quad (4.3)$$

Logo, conhecer a capacitância do dispositivo é fundamental para entender suas curvas $R(V_g)$, pois a capacitância pode variar com V_g .

O grafeno em sua forma intrínseca apresenta $n_0 = 0 \text{ cm}^{-2}$ e o máximo de resistência ocorre para $V_g = 0 \text{ V}$. No entanto, é comum que o valor medido de n_0 seja não nulo [13]. Isso se deve à presença de moléculas adsorvidas no grafeno e/ou de resíduos provenientes dos processos da fabricação do dispositivo. Em amostras que não passaram por qualquer tratamento após a fabricação, observamos que o máximo de resistência ocorre para $V_g > 0 \text{ V}$, ou

seja, $n_0 > 0 \text{ cm}^{-2}$. No entanto, é possível fazer $n_0 \approx 0 \text{ cm}^{-2}$ por meio de um tratamento térmico nas amostras, como descrito mais adiante.

A variação da capacitância dos dispositivos pode ser entendida facilmente se os compararmos com um capacitor (diodo) tipo MOS [14, 15] – metal-óxido-semicondutor. Essa estrutura é bem conhecida e estudada e representa bem a estrutura de nossos dispositivos de grafeno. O capacitor MOS consiste em um contato metálico sobre a superfície de um óxido que se encontra sobre um semicondutor dopado, que atua como a outra placa do capacitor. Nos dispositivos de grafeno, esse material atua como a placa do capacitor. Na figura 4.3(b) está mostrado o diagrama de bandas de um dispositivo ideal, para $V_g = 0V$. Nesta figura, E_c é o mínimo de energia da banda de condução, E_v é o máximo de energia da banda de valência, E_i é o nível intrínseco do Si e se encontra, aproximadamente, no meio do gap de energia do Si, E_g , E_F é o nível de Fermi do sistema, χ é a eletroafinidade do silício, χ_i é a eletroafinidade do óxido, ϕ_B é a barreira de potencial entre o grafeno e o semicondutor e ψ_B é a diferença entre o nível de Fermi e o nível intrínseco do silício.

Vamos considerar que as interfaces dos materiais são infinitas e homogêneas, dessa forma as variações de potencial, energia, densidade de carga, etc ocorrem apenas na direção x .

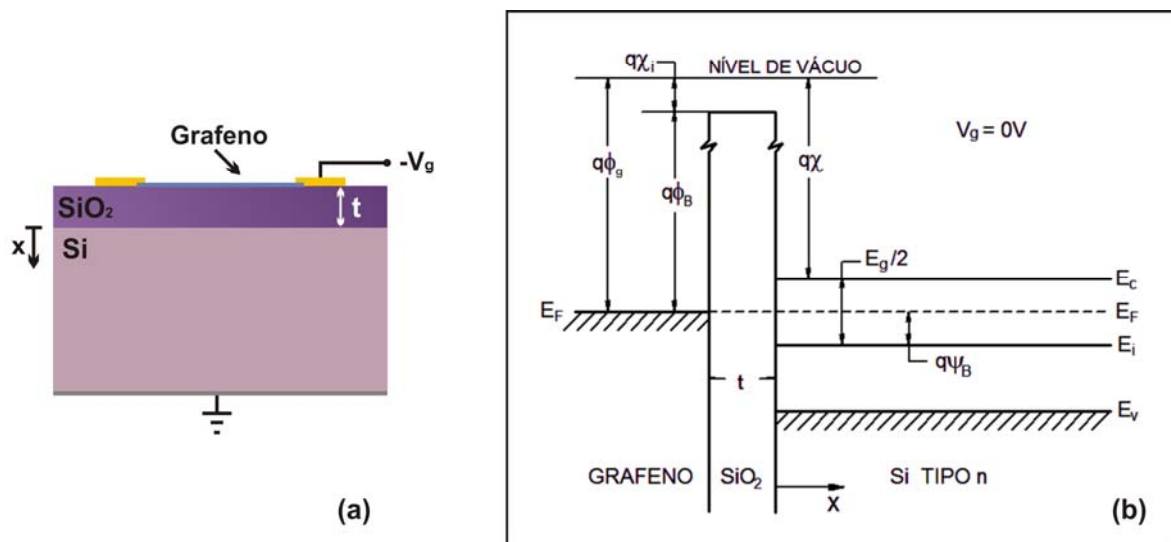


Figura 4.3: (a) Esquema da geometria de um dispositivo de grafeno semelhante a um capacitor MOS. (b) Diagrama de energia-bandas do dispositivo de grafeno ideal mostrado em (a) com tensão de gate nula.

Para $V_g = 0V$, o nível de Fermi do grafeno está alinhado com o nível de Fermi do Si e todo o dispositivo é eletricamente neutro. Quando aplicamos uma tensão de *gate* ao dispositivo, provocamos um rearranjo das cargas no Si e no grafeno de forma que a queda de

potencial ao longo do dispositivo é igual à tensão de *gate* aplicada. Como não há corrente elétrica através do óxido a variação de carga no Si deve ser equilibrada por uma variação contrária de carga no grafeno. A região do Si que fica carregada é próxima à interface; a maior parte do volume de Si continua eletricamente neutro. Dessa forma, o nível de Fermi do Si fica fixo enquanto o nível de Fermi no grafeno se move para acompanhar a variação da carga induzida pela tensão de *gate* [14]. Com o nível de Fermi fixo, as bandas de energia do Si se deformam na região próxima da interface com o SiO₂ acompanhando a variação do potencial e da carga nesta região. A dinâmica de variação da carga no Si depende da polaridade e da amplitude da tensão de *gate*.

Primeiramente vamos tratar da situação em que a tensão de *gate* é negativa, ou seja, o potencial no substrato é menor que no grafeno. Neste caso, os elétrons livres do substrato são atraídos para a superfície do Si que faz interface com o SiO₂ formando ali uma camada de acumulação de elétrons. À medida que a tensão de *gate* fica mais negativa, a densidade de elétrons na camada de acumulação aumenta sem que a sua largura aumente. Dessa forma, a carga que se rearranjou no Si se concentra na interface Si/SiO₂ e a densidade de carga do grafeno será positiva e de módulo igual à densidade de carga na camada de acumulação. Com isso, enquanto a tensão de *gate* no dispositivo é negativa, o Si está no regime de acumulação e a capacitância do dispositivo é constante e igual à de um capacitor de placas paralelas preenchido com SiO₂ entre as placas.

$$C_{acumulação} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{t} \equiv C_{ox}, \quad (4.4)$$

onde definimos a capacitância do óxido C_{ox} , ϵ_0 é a permissividade do vácuo, $\epsilon_{ox} \approx 4$ é a constante dielétrica relativa do SiO₂ e t é a sua espessura. O diagrama de bandas do dispositivo e uma representação esquemática da distribuição de cargas para esta situação estão mostrados na figura 4.4.

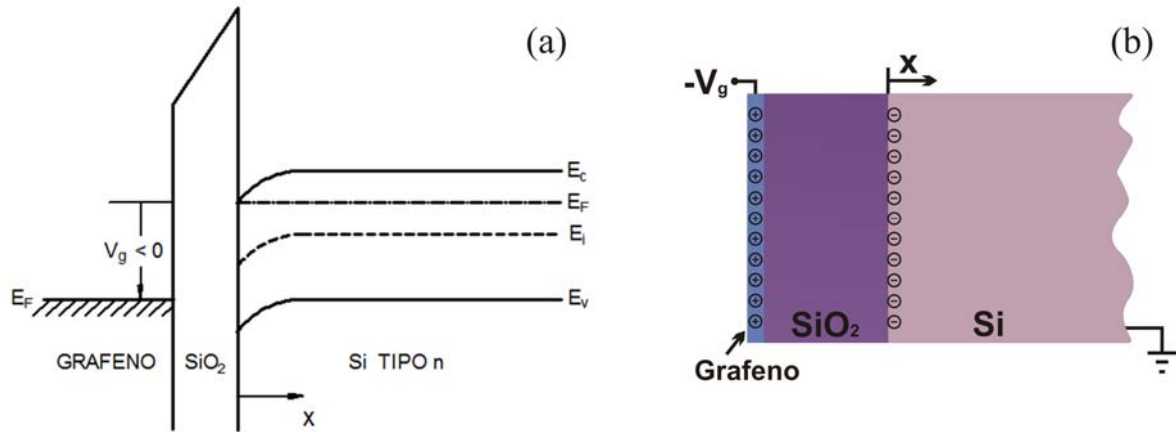


Figura 4.4: (a) Diagrama de energia do dispositivo de grafeno fabricado no substrato de Si tipo n e com tensão de *gate* aplicada, $V_g < 0V$. O substrato está no regime de acumulação. A deformação das bandas para baixo indica uma acumulação de elétrons nesta região como está ilustrado na parte (b) da figura. A mudança da energia de Fermi do grafeno para uma posição mais baixa que a de equilíbrio indica que ele perdeu elétrons. (b) Ilustração da distribuição de cargas no Si e no grafeno devido quando há uma tensão de gate negativa aplicada ao dispositivo.

No regime de acumulação, $V_g < 0V$, a capacitância é constante, portanto a resistência do grafeno $R(V_g) \propto V_g^{-1}$, como observado em dispositivos fabricados sobre substratos de Si altamente dopados. Esta situação não se altera com a variação da temperatura ou da iluminação do dispositivo, pois mesmo em baixas temperaturas existem elétrons livres suficientes no substrato para formar a camada de acumulação no Si.

Vamos detalhar agora o que ocorre para tensões de *gate* positivas. Quando aplicamos uma pequena tensão de *gate* positiva ao dispositivo os elétrons livres na banda de condução do Si são expulsos da região próxima à interface Si/SiO₂ e forma-se uma camada de depleção nessa região. Considerando a dopagem do substrato como uniforme, a carga por unidade de área na camada de depleção é determinada pela densidade de impurezas doadoras ionizadas presentes no substrato e pela largura da camada de depleção. A largura da camada de depleção depende da tensão de *gate* aplicada e define a capacitância do dispositivo, como veremos a seguir. Na figura 4.5 estão ilustradas o diagrama de bandas de energia e a distribuição das cargas no dispositivo com o substrato no regime de depleção.

Como a carga no substrato de silício agora está distribuída ao longo da camada de depleção, então a capacitância do dispositivo será igual à soma de duas capacitâncias em série, a capacitância do óxido e a capacitância da camada de depleção C_d :

$$C = \frac{C_d C_{ox}}{C_d + C_{ox}}. \quad (4.5)$$

A capacitância da camada de depleção é dada por $C_d = \epsilon_0 \epsilon_{Si} / L_d (V_g)$ [14] onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, $\epsilon_{Si} \approx 12$ é a constante dielétrica relativa do Si e $L_d(V_g)$ é a largura da camada de depleção. Como queremos a capacitância em função da tensão de *gate* para determinar $R(V_g)$, precisamos determinar $L_d(V_g)$.

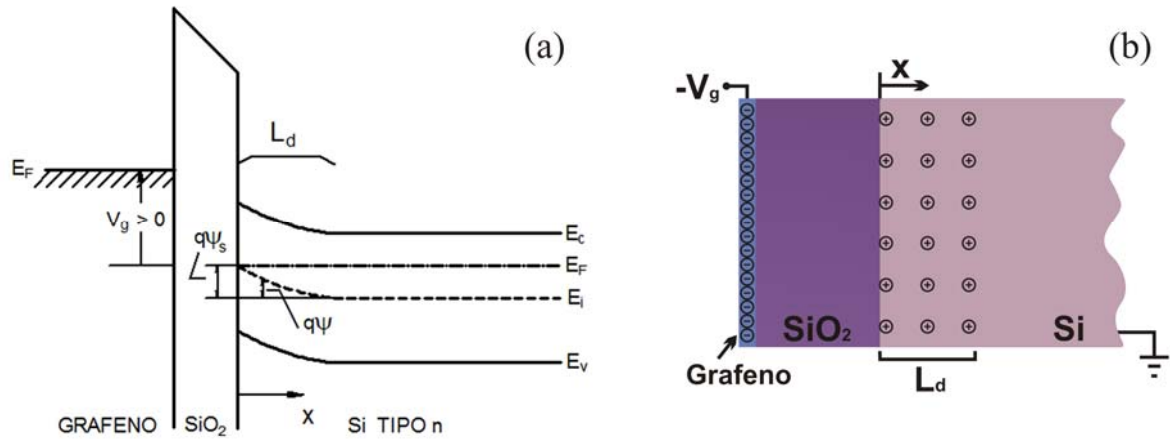


Figura 4.5: (a) Diagrama de energia-bandas do dispositivo de grafeno fabricado no substrato de Si tipo n e com tensão de *gate* aplicada, $V_g > 0V$. O substrato está no regime de depleção. A deformação das bandas para cima indica um excesso de cargas positivas na região. A mudança da energia de Fermi do grafeno para uma posição mais alta que a de equilíbrio indica que ele ganhou elétrons. L_d é a largura da camada de depleção, ψ é o potencial no silício e ψ_s é o valor do potencial na superfície de interface do Si/SiO₂. (b) Ilustração da distribuição de cargas no dispositivo com o substrato no regime de depleção.

A diferença de potencial entre o grafeno e o silício, V_g , está dividida entre a camada de depleção e o óxido. Vamos chamar de ψ_s o potencial na interface Si/SiO₂ ($x=0$). A referência para o potencial ($\psi=0$) ao longo do dispositivo será o *bulk* do Si, longe da interface.

A diferença de potencial entre o grafeno e a interface Si/SiO₂ é a queda de tensão no óxido, V_{ox} . Dessa forma,

$$V_g = \psi_s + V_{ox}. \quad (4.6)$$

ψ_s e V_{ox} podem ser escritos em função de L_d e, conhecendo essa dependência, é possível escrever a capacitância do dispositivo em função da tensão de *gate*.

Para determinar ψ_s usamos a equação de Poisson unidimensional no Si:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\rho_{Si}(x)}{\epsilon_{Si} \epsilon_0}, \quad (4.7)$$

$\rho_{Si}(x) = eN_D$ é a densidade de carga em x ; na camada de depleção, $x < L_d$, e $\rho_{Si}(x) = 0$ no restante do substrato, $x > L_d$. N_D é a densidade de impurezas doadoras no Si e ρ_{Si} é independente de x , pois consideramos densidade uniforme de doadores no Si. Resolvendo a equação 4.7 temos

$$\psi = \psi_s \left(1 - \frac{x}{L_d}\right)^2, \quad (4.8)$$

onde

$$\psi_s = \frac{eN_D L_d^2}{2\epsilon_{Si}\epsilon_0}. \quad (4.9)$$

O campo elétrico por unidade de área no óxido é constante e dado por:

$$\vec{E}_{ox} = -\frac{eN_D L_d}{\epsilon_{ox}\epsilon_0} \hat{i}, \quad (4.10)$$

onde $eN_D L_d$ é igual à carga por unidade de área na camada de depleção, que também é igual à variação da densidade de carga no grafeno Δn_g (com o sinal da carga invertido). A queda de potencial no óxido V_{ox} , será então:

$$V_{ox} = \frac{eN_D L_d t}{\epsilon_{ox}\epsilon_0} = \frac{eN_D L_d}{C_{ox}}. \quad (4.11)$$

Assim,

$$V_g = \frac{eN_D L_d}{C_{ox}} + \frac{eN_D L_d^2}{2\epsilon_{Si}\epsilon_0}, \quad (4.12)$$

de onde podemos tirar a dependência de L_d com V_g e com isso escrever a capacitância do dispositivo em função de V_g no regime de depleção no Si [14]:

$$C_{depleção} = \frac{C_{ox}}{\sqrt{1 + \frac{2C_{ox}^2 V_g}{eN_D \epsilon_{Si}\epsilon_0}}}. \quad (4.13)$$

No regime de depleção, a capacitância do dispositivo diminui à medida que V_g aumenta e com isso $R(V_g)$ deixa de ter uma dependência simples com V_g e pode ser escrito:

$$R_{depleção} = \left[(W/L)\mu e n_0 - \frac{(W/L)\mu C_{ox} V_g}{\sqrt{1 + \frac{2C_{ox}^2 V_g}{eN_D \epsilon_{Si}\epsilon_0}}} \right]^{-1}. \quad (4.14)$$

Vimos então que, aumentando V_g a partir de $0V$ o substrato entra no regime de depleção e a largura da camada de depleção aumenta com o aumento de V_g . Em consequência da formação da camada de depleção ocorre uma deformação na banda do Si, como mostrado na figura 4.5(a). Se continuarmos aumentando V_g , chega-se a uma condição em que o nível intrínseco do Si cruza o nível de Fermi na região da interface. Quando isso ocorre, buracos se acumulam na região próxima à interface formando ali uma camada de cargas positivas

móveis, conhecida como camada de inversão. Continuando a aumentar a tensão, o regime de inversão forte é atingido quando a concentração de buracos na interface ultrapassa a concentração N_D de elétrons no *bulk* do Si. Isso ocorre quando o potencial na interface $\psi_s = 2\psi_B$. Quando o regime de inversão forte se inicia a largura da camada de depleção para de aumentar e, se a tensão de *gate* continua aumentando, a variação de carga no Si se dá pelo aumento da densidade de carga na camada de inversão.

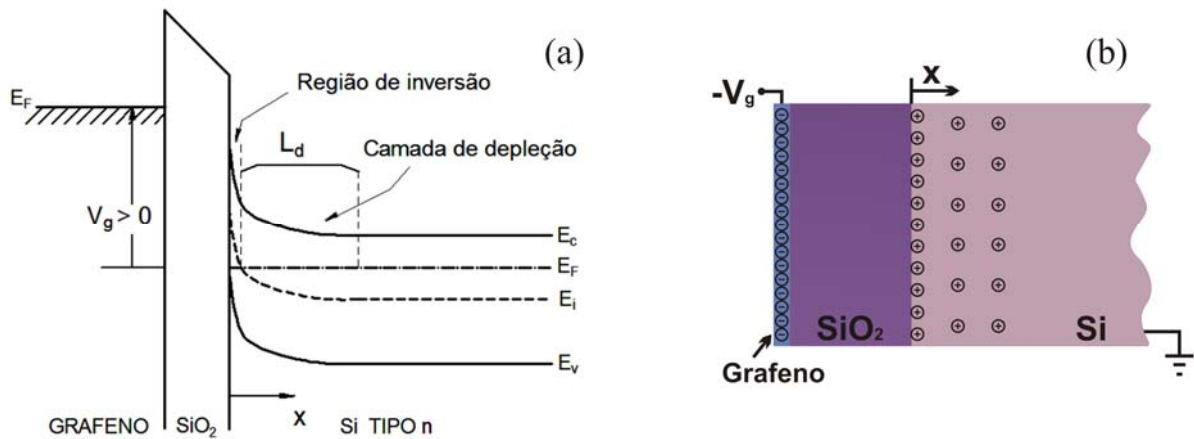


Figura 4.6: (a) Diagrama de energia-bandas do dispositivo de grafeno fabricado no substrato de Si tipo n e com tensão de *gate* aplicada, $V_g > 0$. O substrato está no regime de inversão. A deformação das bandas do Si para cima indica um excesso de cargas positivas na região. L_d é a largura da camada de depleção, a camada de inversão se forma na superfície de interface do Si-SiO₂. (b) Ilustração da distribuição de cargas no dispositivo com o substrato no regime de inversão.

A formação da camada de inversão, no entanto, não depende apenas da tensão de *gate* aplicada. Como ela é preenchida por portadores minoritários (buracos na banda de valência, no caso do substrato de Si tipo n), é necessário que a taxa de geração de portadores no Si seja suficiente para acompanhar as variações da tensão de *gate*. Como a varredura de *gate* em nossas medidas é lenta (em geral 0,1V/s), essa condição é satisfeita quando as amostras são medidas em temperatura ambiente ou sob iluminação, e a camada de inversão começa a se formar para o valor esperado de tensão de *gate* para o qual $\psi_s = \psi_B$. No entanto, quando a temperatura é baixa e a amostra está no escuro, a taxa de geração de portadores no Si é muito baixa [16] e, mesmo com a varredura de tensão de *gate* lenta, a camada de inversão não se forma. Assim, mesmo quando $\psi_s > 2\psi_B$, a camada de depleção continua aumentando e o substrato entra no regime de depleção profunda [16].

No regime de depleção profunda, a capacitância do dispositivo continua sendo $C_{depleção}$, já que a variação da carga no substrato continua sendo através do aumento da largura

da camada de depleção. Esse regime persiste até que algum mecanismo de geração de portadores se estabeleça no dispositivo ou depois de passado um tempo longo o suficiente para que a camada de inversão se forme, mesmo com a baixa taxa de geração térmica [16, 17].

Os mecanismos possíveis de geração de portadores no silício no regime de depleção profunda são o tunelamento através da camada de depleção e a ionização por impacto na camada de depleção [18]. O tunelamento é um mecanismo efetivo para geração de portadores quando a densidade de impurezas é alta. Em nossas amostras a densidade de impurezas doadoras é baixa e por isso o tunelamento não é um mecanismo efetivo para a geração de portadores.

O mecanismo de geração de portadores que ocorre no regime de depleção profunda e que é relevante para o tipo de amostra que construímos é a ionização por impacto. No regime de depleção profunda, a camada de depleção aumenta com a tensão de *gate* e, em consequência disso, aumenta também o campo elétrico nessa região do substrato de Si. Os portadores de carga que se encontram na região de depleção podem ganhar energia do campo elétrico e promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-buraco. A geração de pares elétron-buraco só é realmente eficiente para fornecer buracos para a camada de inversão quando se atinge o regime de avalanche.

Quando o campo elétrico atinge um valor suficientemente alto, ocorre a chamada ruptura por avalanche, induzida por ionização por impacto no Si. O regime de avalanche é um regime de multiplicação de portadores caracterizado por um fator de multiplicação da corrente na camada de depleção tendendo para infinito, ou seja, o número de buracos que chegam à camada de inversão em $x=0$ por unidade de tempo é muito maior que o número de buracos que saem de $x=L_d$ por unidade de tempo, como foi derivado na referência [14].

O valor da tensão de *gate* em que se inicia o processo de avalanche depende fortemente de características do dispositivo, como a dopagem do Si e a espessura do SiO₂ e foi calculado por Rusu e Bulucea [19]. No entanto a tensão de *gate* obtida neste cálculo é apenas uma estimativa pois parte de simplificações do problema. Para cada dispositivo encontraremos um valor da tensão de ruptura V_r específico que depende de sua geometria e da temperatura na qual foram realizadas as medidas.

Quando ocorre o processo de avalanche por ionização por impacto temos uma enorme geração de portadores na região da camada de depleção. Dessa forma, ocorre a formação da camada de inversão e o regime de inversão forte é atingido no substrato. Nesse

regime, a capacitância do dispositivo tende para um valor igual ao da capacitância do óxido [15].

Durante o regime de inversão forte, a variação da carga na camada de inversão é alimentada por buracos da banda de valência e está associada a uma capacitância C_I . Quando há variação de carga na camada de depleção ela se dá pelo deslocamento de elétrons na banda de condução e está associada à capacitância da camada de depleção C_d . Assim, a capacitância total do dispositivo pode ser modelada pela associação de três capacitâncias: a capacitância C_I da camada de inversão, em paralelo com a capacitância C_d , da camada de depleção, e ambas em série com C_{ox} , ou seja,

$$C_{inversão} = \frac{C_{ox}(C_I + C_d)}{C_{ox} + C_I + C_d}. \quad (4.15)$$

Logo após o início da avalanche, a inversão forte é atingida e a largura da camada de depleção pára de aumentar. A variação de carga no Si passa a ocorrer pelo aumento de carga na camada de inversão, no entanto, o potencial ψ_s na interface do Si com o SiO₂ fica fixo e a queda de potencial no óxido acompanha V_g . Dessa forma a capacitância da camada de inversão tende a infinito, pois a carga varia muito sem ocorrer variação na tensão ψ_s . Assim, logo após a ruptura, $C_I \gg C_d$ e também $C_I \gg C_{ox}$, logo $C_{inversão} = C_{ox}$.

Com a formação da camada de inversão, a capacitância do *gate* muda rapidamente de $C_{depleção}$ para C_{ox} e a carga armazenada no capacitor formado pelo grafeno e pela camada de inversão passa a aumentar numa taxa muito maior que antes. Por isso, a variação da resistência do grafeno muda abruptamente logo após o início do processo de avalanche no Si.

Resumindo, partindo de uma tensão de *gate* negativa, em que o substrato está no regime de acumulação, passamos para tensões de *gate* positivas, em que ocorre o regime de depleção seguido do de depleção profunda, que dá lugar ao regime de inversão, quando a tensão de *gate* ultrapassa o valor da tensão de ruptura por avalanche do dispositivo.

Explicaremos, agora, o que ocorre quando a tensão de *gate* é varrida na direção contrária. Se começamos a diminuir a tensão de *gate* antes de o substrato de Si chegar à condição de avalanche então o substrato vai passar do regime de depleção profunda para o regime de depleção e chegar ao regime de acumulação quando a tensão de *gate* passar a ser negativa. A dependência da capacitância do dispositivo com a tensão de *gate* será exatamente igual à que ocorre quando a tensão de *gate* é aumentada.

Por outro lado, quando diminuimos a tensão de *gate* a partir de um valor maior que a tensão de ruptura do substrato, a dependência da capacitância do dispositivo com a tensão de *gate* é diferente daquela que ocorre quando a tensão de *gate* é aumentada A

descarga do silício ocorre primeiramente pela neutralização da camada de depleção que vai diminuindo de espessura à medida que a tensão de *gate* diminui. A camada de inversão mantém sua carga, enquanto a camada de depleção vai sendo neutralizada, pois a distorção das bandas forma um poço de potencial para os buracos na região da camada de inversão. Assim, a capacitância do dispositivo será $C_{descida} = C_d C_{ox} / (C_d + C_{ox})$ até que a camada de depleção se desfaça e a capacitância volte a ser C_{ox} enquanto a camada de inversão se esvazia. Para descrever a relação exata entre a capacitância na descida e a tensão de *gate* precisaríamos saber o valor de ψ_s ou L_d quando a tensão de *gate* começou a diminuir. Com isso poderíamos derivar uma expressão de $C_{descida}(V_g)$ semelhante àquela obtida para o regime de depleção. No entanto, não vamos derivar tal expressão pois não é necessária para o nível de entendimento que buscaremos a frente. Em resumo, quando diminuimos a tensão de *gate* a partir de um valor positivo a capacitância do dispositivo aumenta até chegar ao valor igual à C_{ox} .

Toda descrição da variação na capacitância do dispositivo com a tensão de *gate* é bastante importante para o caso em que o dispositivo está no escuro e em baixa temperatura. Quando a temperatura é alta ou quando o dispositivo está sob iluminação a situação se simplifica, pois a capacitância não varia e é igual à C_{ox} para qualquer tensão de *gate* aplicada.

4.4 – Medidas

Vamos apresentar abaixo algumas medidas feitas em dispositivos fabricados com amostras de monocamada de grafeno sobre um substrato de Si/SiO₂ com o silício pouco dopado, como foi descrito anteriormente. Em algumas amostras, a espessura nominal do óxido de silício é de 100nm e, em outras, de 300nm, como pode ser observado na tabela 4.1. A dopagem dos substratos não foi medida em todas as amostras, no entanto sabemos que a resistividade nominal variava de 1,0Ωcm a 10Ωcm, o que, para o dopante fósforo, implica em uma dopagem entre $45 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ e $4,5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ [20]. Apesar de termos medido vários dispositivos vamos apresentar medidas de quatro amostras que ilustram o comportamento típico. As dimensões das amostras são dadas na tabela 4.1 para referência futura.

Tabela 4.1: Dimensões das amostras que serão apresentadas. t representa a espessura do óxido do substrato, L é o comprimento do canal de condução entre os contatos de medida de tensão e W é a largura do canal de condução em dispositivos do formato mostrado na figura 4.1.

| | t (nm) | L (μm) | W (μm) |
|-----------|--------|--------------|--------------|
| Amostra 1 | 300 | 3 | 1 |
| Amostra 2 | 300 | 3 | 1 |
| Amostra 3 | 100 | 6 | 1 |
| Amostra 4 | 100 | não corroída | não corroída |

Na figura 4.7, estão mostradas a curva $R(V_g)$ para a amostra 2, medida no vácuo, no escuro, à temperatura ambiente. Podemos observar que a curva apresenta um comportamento semelhante ao que é observado para dispositivos de grafeno feitos sobre substrato com silício altamente dopado.

Isso ocorre, pois, à temperatura ambiente, ou quando o dispositivo está sendo iluminado, a geração de pares elétron-buraco no silício é alta. Assim, em ambas as situações, a camada de depleção é muito estreita e o início do regime de inversão forte ocorre para uma tensão de gate menor que um volt. Dessa forma, a capacitância é praticamente constante e a curva $R(V_g)$ esperada é simétrica em torno do máximo de resistência como pode ser observado na figura 4.7.

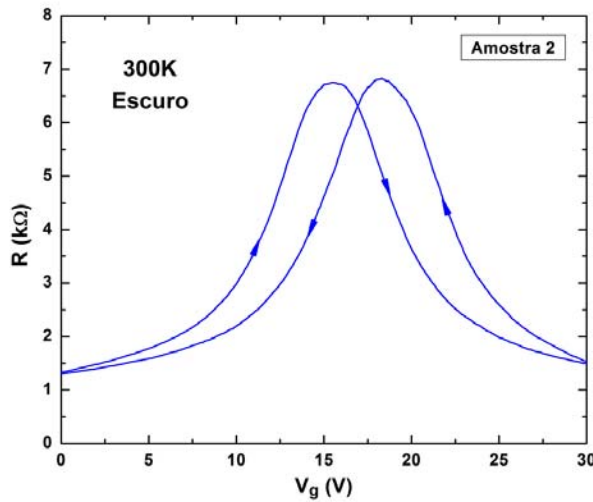


Figura 4.7: $R(V_g)$ da amostra 2 medida à temperatura ambiente, no escuro. As setas indicam o sentido de varredura (crescente e decrescente) da tensão de *gate*.

A pequena histerese observada entre as curvas de subida e de descida de V_g é tipicamente observada em dispositivos de grafeno sobre o SiO_2/Si e é devida não idealidades do substrato, tais como cargas fixas e íons móveis no óxido e/ou na interface entre o Si e o SiO_2 .

O fato de o máximo na resistência do grafeno não ocorrer em $V_g=0\text{V}$ é típico em amostras de grafeno e indica que existe algum processo de dopagem envolvido. Essa dopagem é, geralmente, atribuída à presença de umidade ou de resíduos provenientes dos processos de fabricação da amostra. Vamos descrever mais à frente um processo de *annealing* que funciona bem para eliminar este tipo de dopagem e faz com que o pico de resistência se mova para $V_g \sim 0\text{V}$ e também o torna mais estreito.

Em baixa temperatura ($T \sim 75\text{K}$) e no escuro, observamos uma drástica mudança na forma das curvas $R(V_g)$, como pode ser observado na figura 4.8. Primeiramente, observamos que a resistência elétrica do grafeno depende da faixa de tensão de *gate* que é varrida. Para $0\text{V} < V_g < 50\text{V}$ (traços verde e rosa na figura 4.8) diferentemente do que ocorre à temperatura ambiente, observamos que a resistência cresce monotonicamente, não apresentando um pico, e que não há histerese quando varremos a tensão de *gate* nos dois sentidos. Além disso, observamos uma mudança na curva rosa (V_g diminuindo) em $V_g=0\text{V}$.

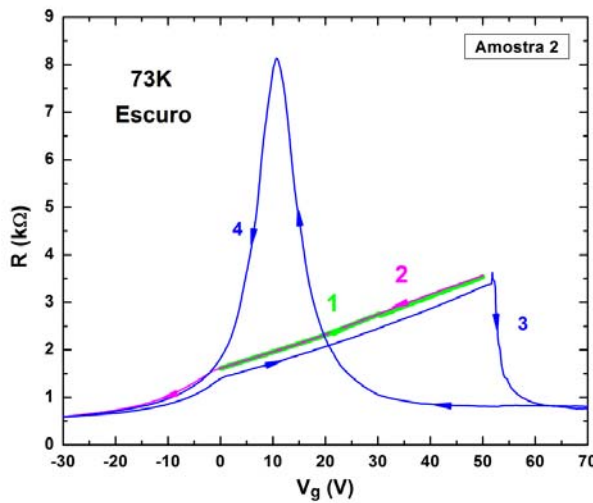


Figura 4.8: $R(V_g)$ para a amostra 2 medida à temperatura de 73K, no escuro. As setas indicam a direção da varredura da tensão de *gate*. Os números indicam a sequencia em que as curvas foram medidas

Quando realizamos uma segunda varredura crescente da tensão de *gate*, dessa vez de $-30V$ até $70V$ (curva 3, em azul), observamos que a resistência varia da mesma forma que descrito acima para $V_g < 51V$. No entanto, quando a tensão de *gate* chega a um valor da ordem de $51,7V$ observamos um pequeno pico na resistência do grafeno seguido por uma queda abrupta da resistência, até $70V$. A curva da varredura de $70V$ para $-30V$, é completamente diferente das outras três curvas e apresenta um pico na resistência para $V_g \approx 12V$.

Esse comportamento da resistência do grafeno em função da tensão de *gate* pode ser entendido se considerarmos as variações na distribuição de cargas no substrato, que, como já vimos, determinam a capacitância do dispositivo. Quando varremos a tensão de *gate* de $0V$ até $50V$, o substrato entra no regime de depleção profunda e a capacitância do dispositivo, dada por:

$$C_{depleção} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2C_{ox}^2 V_g}{eN_D \epsilon_{Si} \epsilon_0}}}, \quad (4.16)$$

diminui à medida que a tensão de *gate* aumenta, o que faz com que a resistência do grafeno varie lentamente com o aumento da tensão de *gate*, de acordo com a expressão:

$$R_{depleção} = \left| (W/L)\mu e n_0 - \frac{(W/L)\mu C_{ox} V_g}{\sqrt{1 + \frac{2C_{ox}^2 V_g}{eN_D \epsilon_{Si} \epsilon_0}}} \right|^{-1}. \quad (4.17)$$

Quando V_g varia de $50V$ a $0V$, o substrato continua no regime de depleção e a expressão para a variação da resistência ainda é a equação 4.17. No intervalo de 0 a $-30V$, o

substrato passa para o regime de acumulação, em que a capacitância é constante e igual à C_{ox} , e a resistência do grafeno é descrita por:

$$R_{acumulação} = \left| \frac{L}{W\mu(en_0 - C_{ox}V_g)} \right|. \quad (4.18)$$

Por isso a curva muda de inclinação quando a tensão de *gate* muda de polaridade, como observado nas varreduras 2 e 3 da figura 4.8.

Para a curva 3, em que a tensão de *gate* é aumentada a partir de $-30V$, o substrato está no regime de acumulação para $-30V < V_g < 0V$ e no regime de depleção ou de depleção profunda para $0V < V_g < 51,7V$. Quando a tensão de *gate* ultrapassa o valor de $51,7V$ ocorre a ruptura, se inicia a multiplicação em avalanche e a camada de inversão se forma na interface do Si com o SiO₂. A formação da camada de inversão implica em uma variação abrupta na densidade de carga no substrato, que é acompanhada por uma variação, de sinal contrário, na densidade de carga do grafeno. Essa variação de densidade de carga no grafeno é tão grande que é capaz de mover sua energia de Fermi da banda de valência (inclinação positiva na curva $R(V_g)$) para a banda de condução (inclinação negativa na curva $R(V_g)$). Como as medições de resistência não são suficientemente rápidas para acompanhar as variações de carga no substrato e do nível de Fermi no grafeno, quando ocorre a ruptura nesta amostra, o máximo de resistência observado na curva 3 é menor que o valor real.

Na curva 4 da figura 4.8, que é uma varredura decrescente de V_g , de $70V$ até $-30V$ observamos uma curva típica de grafeno, isso porque o capacitância do dispositivo tem sempre o mesmo valor, C_{ox} , já que o substrato está no regime de inversão forte, para $V_g > 0V$, e no regime de acumulação, para $V_g < 0V$.

Na figura 4.9, está mostrada a curva $R(V_g)$ para a amostra 1, no escuro à $77K$. A tensão de *gate* V_r em que ocorre a ruptura e se inicia o efeito de multiplicação em avalanche na amostra 1 é de aproximadamente $50,7V$, como constatado pela abrupta mudança na resistência do grafeno exatamente neste valor de tensão, quando varremos a tensão de *gate* de forma crescente.

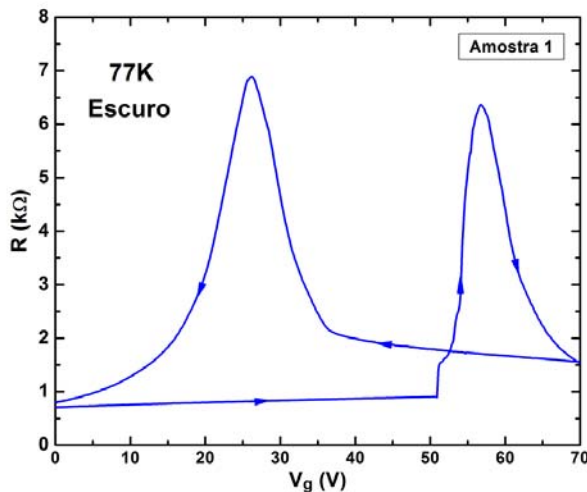


Figura 4.9: $R(V_g)$ da amostra 1 medida à temperatura de 77K e no escuro. Observamos grande histerese entre as curvas de V_g crescente e decrescente.

Na amostra 1 a acumulação de carga na camada de inversão no Si após a ruptura é mais lenta, já que podemos observar a formação de um pico na curva $R(V_g)$ após a ruptura, o que reflete uma variação lenta da densidade de carga no grafeno.

O efeito da iluminação nas amostras foi constatado com as medidas apresentadas a seguir. A figura 4.10 mostra medidas feitas na amostra 3, que foi fabricada sobre um substrato com óxido de 100nm de espessura. Nesta amostra, não foi possível varrer a tensão de *gate* até atingir o valor de tensão de ruptura para o efeito avalanche no Si pois, como o óxido é menos espesso, com tensões de *gate* altas poderia-se ultrapassar a rigidez dielétrica do óxido, danificando o dispositivo. O comprimento do trecho de grafeno em que medimos a resistência na amostra 3 é duas vezes maior que nas amostras 1 e 2, por isso a resistência na amostra 3 é maior.

A figura 4.10 mostra medidas de $R(V_g)$ para a amostra 3 à temperatura de 115K. Um LED de luz branca foi utilizado para iluminar as amostras. Na medida mostrada na figura 4.10(a), o LED foi aceso durante alguns segundos no início ($V_g = -5V$) da varredura e, novamente, para $V_g = 20V$, permanecendo desligado durante a varredura. Quando a tensão de *gate* é aumentada a partir de $-5V$, observa-se que a resistência do grafeno aumenta muito pouco, monotonicamente. Além disso, observa-se uma mudança no comportamento da curva $R(V_g)$, quando a polaridade de V_g muda. Este comportamento é condizente com o substrato no regime de acumulação, enquanto V_g é negativa, e no regime de depleção/depleção profunda quando V_g é positiva. Quando o LED é aceso em $V_g = 20V$, a resistência do grafeno muda e estabiliza em certo valor. Em seguida, o LED é desligado e a tensão de *gate* é reduzida até $-5V$. Durante a varredura decrescente observamos um pico de resistência do grafeno para $V_g \sim 17,6V$. Além disso, não há mudança de comportamento da curva $R(V_g)$ quando a

polaridade da tensão de *gate* muda. Isso mostra que iluminando-se a amostra com o substrato no regime de depleção profunda ($V_g=20V$), são gerados pares elétron-buraco habilitando a formação da camada de inversão na interface Si/SiO₂. Isso produz uma grande variação da densidade de carga no grafeno, o que é evidenciado pela variação da resistência do grafeno ao ser iluminado. Durante a varredura decrescente da tensão de *gate*, o substrato passa do regime de inversão, $V_g>0V$, para o regime de acumulação, $V_g<0V$. Em ambos os casos a capacitância do dispositivo é igual à C_{ox} , por isso a transição da resistência é suave ao se mudar a polaridade da tensão do *gate*.

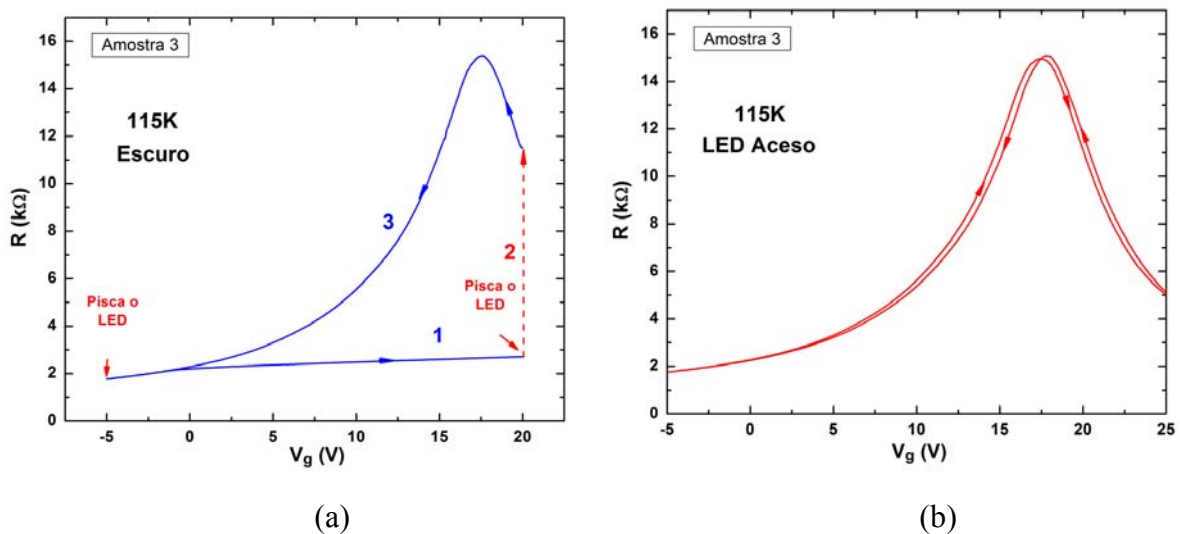


Figura 4.10: Medidas de $R(V_g)$ da amostra 3 feitas à temperatura de 115K. (a) O LED fica aceso por alguns segundos antes de cada varredura, que é feita no escuro. As setas indicam o sentido de varredura da tensão de *gate*. (b) Medidas de $R(V_g)$ obtidas com o LED aceso durante toda a varredura.

A figura 4.10(b) mostra medidas de $R(V_g)$ na amostra 3 à temperatura de 115K, com o LED aceso durante toda a varredura de tensão de *gate*, crescente e decrescente. Nesse caso, podemos notar que não há histerese e há um pico de resistência para $V_g=17,5V$. Na mudança de polaridade do *gate*, a curva continua suave, o que concorda com um cenário de capacitância constante em que o substrato ou está no regime de inversão ou no regime de acumulação, como observado para dispositivos de grafeno fabricados sobre substrato altamente dopado.

Em todas as amostras que medimos, o ponto de neutralidade de carga, indicado pelo pico de resistência na curva $R(V_g)$, ocorreu em tensões de *gate* positivas. Isso indica que, em nossas amostras, o nível de Fermi se encontra na banda de valência, possivelmente devido a presença de alguma impureza que age no grafeno como um dopante tipo p. Para garantir que

o efeito que observávamos não estava relacionado à presença desses dopantes, fizemos um *annealing* na amostra 1. Esse procedimento é efetivo para remover impurezas dopantes do grafeno, já que após o *annealing* o ponto de neutralidade de carga ocorre próximo de $V_g=0V$ e o pico de resistência fica mais estreito.

Para garantir que o pico de resistência ficará em uma tensão de *gate* próxima de $0V$, a resistência da amostra para $V_g=0V$ foi monitorada durante o *annealing*, como mostrado na figura 4.11. Observa-se que a resistência aumenta gradativamente com a temperatura, o que indica que o pico de resistência está se movendo em direção à tensão de *gate* igual a zero. Quando percebemos que a resistência parou de aumentar e começou a diminuir, paramos de aquecer a amostra e deixamos entrar hélio à 4K na câmara para a amostra resfriar rapidamente.

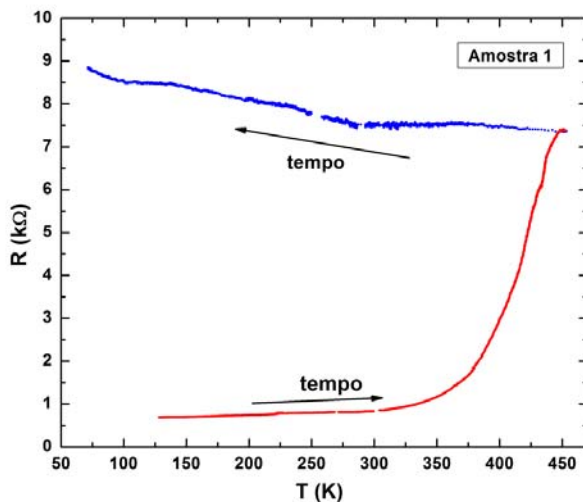


Figura 4.11: Dependência da resistência da amostra 1 em função da temperatura durante e depois do *annealing*. As curvas vermelha e azul correspondem às etapas de aquecimento e resfriamento da amostra, respectivamente.

As medidas de $R(V_g)$ da amostra 1 antes e depois do *annealing* são mostradas nas figuras 4.12(a) e 4.12(b), respectivamente. Ambas as medidas foram feitas à temperatura de 77K, com o LED aceso durante toda varredura. Observa-se que, após o *annealing*, o pico de resistência deslocou-se para $V_g \approx 0V$, o que indica uma remoção de impurezas que estavam dopando o grafeno, e o pico ficou mais estreito, o que indica que o *annealing* também eliminou impurezas e/ou resíduos que estavam reduzindo a mobilidade do dispositivo.

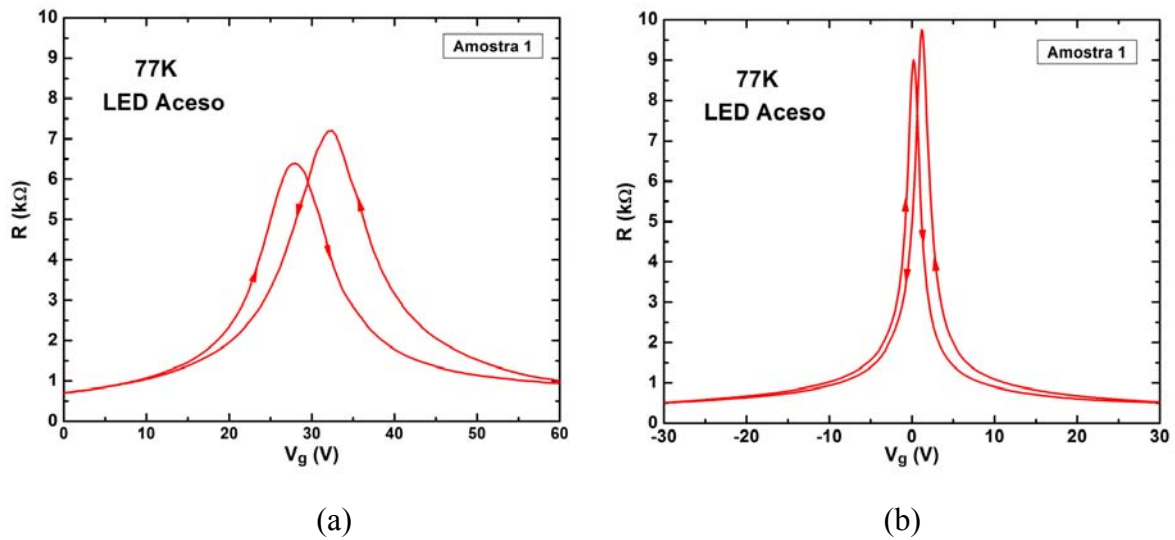


Figura 4.12: Curvas $R(V_g)$ da amostra 1 medidas à temperatura de 77K com o LED aceso durante toda a varredura antes (a) e depois (b) do annealing.

Com a amostra 1 no escuro, medimos $R(V_g)$ depois do annealing e obtivemos as curvas mostradas na figura 4.13. Observamos que essas curvas são muito diferentes daquelas medidas no escuro, porém antes do annealing – figura 4.9. O pico de resistência em ambas as varreduras de *gate*, crescente e decrescente, ocorre em $V_g \sim 0V$. Quase não há histerese entre as duas varreduras, no entanto os picos não são simétricos em torno do máximo de resistência; isso pode ser explicado pelo fato de a capacitância do dispositivo ser diferente para tensões de *gate* positivas e negativas. Para $V_g < 0V$, o silício do substrato está no regime de acumulação e a capacitância é igual à C_{ox} ; por outro lado, para $V_g > 0V$, o regime de depleção é que predomina no substrato e a capacitância do dispositivo é igual à $C_{depleção}$. Quase não há histerese entre as curvas porque a capacitância tem a mesma dependência com a tensão de *gate* tanto na varredura crescente quanto na varredura decrescente.

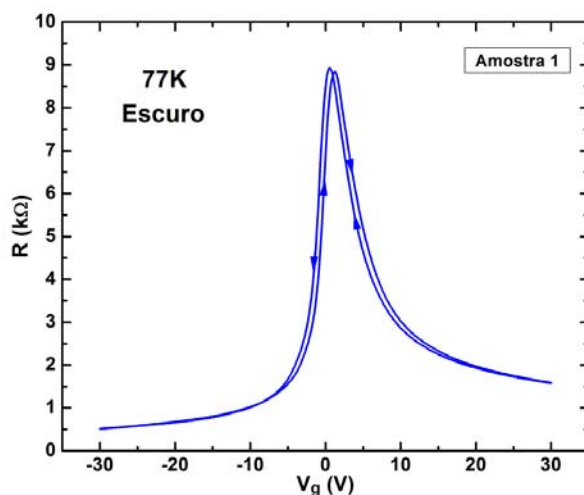


Figura 4.13: Curvas $R(V_g)$ da amostra 1 depois do annealing medidas à temperatura de 77K no escuro. As curvas de varredura crescente e decrescente não são simétricas em torno do pico e apresentam muito pouca histerese entre si.

Qualitativamente, o modelo que utilizamos de um capacitor MOS explica a dependência da resistência dos dispositivos com tensão de *gate*, temperatura e iluminação. Para testar o modelo que utilizamos para a capacitância dos dispositivos, no regime de depleção no substrato, de uma forma semi-quantitativa, realizamos uma comparação entre as curvas medidas na amostra 1, tanto antes quanto depois do annealing, e curvas obtidas usando a equação 4.19, que descreve a condutância do grafeno quando o substrato está no regime de depleção:

$$G_{depleção} = \frac{1}{R_{depleção}} = \left| \frac{(W/L)\mu en_0 - \frac{(W/L)\mu C_{ox} V_g}{\sqrt{1 + \frac{2C_{ox}^2 V_g}{eN_D \epsilon_{Si} \epsilon_0}}}}{1} \right| = \left| G_0 - \frac{\gamma V_g}{\sqrt{1 + \beta V_g}} \right|, \quad (4.19)$$

onde $G_{depleção}$ é a condutância da amostra durante o regime de depleção e G_0 , γ e β são constantes, definidas pela equação acima e que são características de cada amostra.

Para encontrar os valores de G_0 e γ basta notar que quando medimos as amostras com o LED aceso a capacitância do dispositivo é constante e igual à C_{ox} . Dessa forma, a condutância da amostra quando o LED está aceso é dada pela equação:

$$G_{C_{ox}} = \frac{1}{R_{C_{ox}}} = \left| (W/L)\mu en_0 - (W/L)\mu C_{ox} V_g \right| = G_0 - \gamma V_g. \quad (4.20)$$

Com as medidas de resistência realizadas na amostra 1 com o LED aceso, figura 4.12, podemos traçar os gráficos de $G(V_g)=1/R(V_g)$. Nas curvas $G(V_g)$ da amostra 1, realizamos uma regressão linear e encontramos os valores de G_0 e γ da amostra 1 antes e depois do annealing, como mostram as figuras 4.14(a) e 4.14(b).

A condutância em função da tensão de *gate* $G(V_g)$ da amostra 1 antes do annealing, figura 4.14(a), é linear e podemos obter diretamente G_0 e γ . Já a curva $G(V_g)$ da amostra 1 depois do annealing apresenta um comportamento sublinear (curva vermelha na figura 4.14(b)). Nesse caso, fizemos um ajuste linear da curva de $G_{linear}(V_g)=1/[R(V_g)-240\Omega]$ (curva em azul-claro, na figura 4.14(b)). Este processo de linearização segue o procedimento descrito na referência [21], e nos permite determinar G_0 e γ , para a amostra 1 depois do annealing. A resistência constante de 240Ω , que foi subtraída dos valores de resistência medidos, representa a contribuição à resistência devido aos processos de espalhamento de curto alcance [21]. Como a resistência atribuída a este processo é independente de n , ele representa uma resistência constante somada a todos os pontos medidos de $R(V_g)$ e dá o caráter sublinear à $G(V_g)$. Este tipo de espalhamento não é considerado no modelo

semiclássico que dá origem ao comportamento $R \propto V_g^{-1}$, ou $G \propto V_g$. Antes do annealing, os processos de espalhamento de longo alcance são dominantes pois há mais impurezas sobre o grafeno, assim o termo da resistência que depende de n é bem maior que o termo que não depende de n , por isso a resistência total depende de n linearmente e $G \propto V_g$.

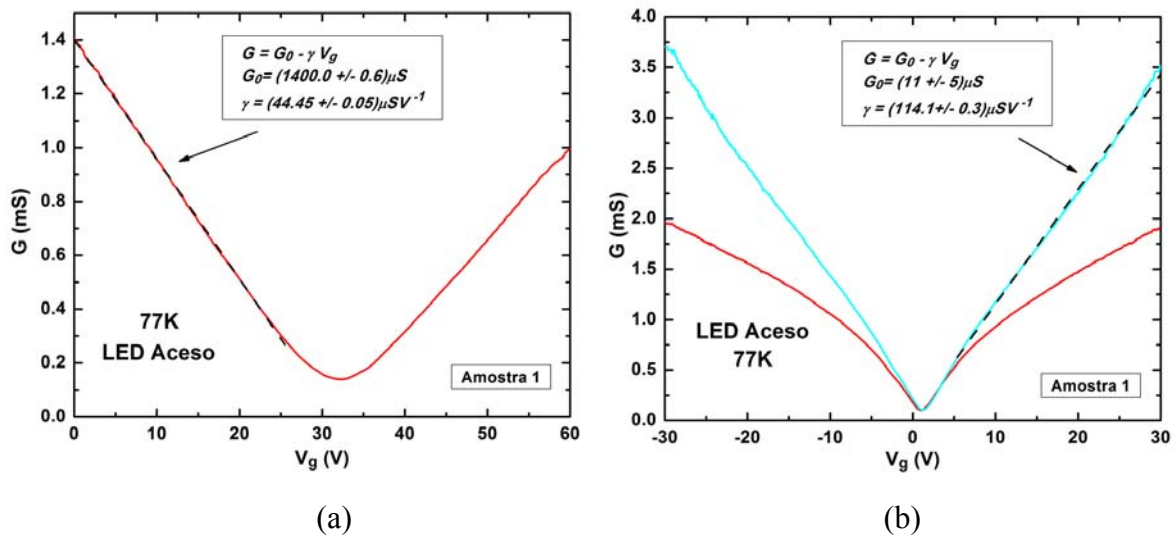


Figura 4.14: Curvas $G(V_g)$ da amostra 1 antes (a) e depois (b) do annealing. As curvas em vermelho foram obtidas das medidas $R(V_g)$ antes (a) e depois (b) do annealing fazendo $G(V_g) = 1/R(V_g)$. A curva azul em (b) foi obtida fazendo $G(V_g) = 1/[R(V_g) - 240]$ conforme descrito no texto. As curvas tracejadas em preto são ajustes lineares às curvas para se obter G_0 e γ .

Usamos, então, os valores de G_0 e γ obtidos nas curvas em que a amostra está iluminada para ajustar uma curva teórica, dada pela equação 4.19, à curva da amostra no regime de depleção, escuro. No entanto, precisamos ainda do valor de β . Como não sabemos exatamente o valor da densidade de impurezas doadoras N_D no substrato, estimamos uma faixa de valores permitidos para β . Para isso utilizando os valores limites de N_D – que obtivemos a partir da resistividade do substrato – o valor da espessura nominal do óxido (300nm) e os valores das outras constantes envolvidas na definição de β : e , ϵ_0 , ϵ_{Si} e ϵ_{ox} . Assim, temos que $0,364 < \beta < 3,64$, onde $\beta = 0,364$, se $N_D = 45 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e $\beta = 3,64$, se $N_D = 4,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Para ajustar as curvas no regime de depleção utilizamos os valores de G_0 e γ obtidos dos ajustes às curvas $G(V_g)$ da amostra iluminada e escolhemos β , dentro da faixa permitida, para obter o melhor ajuste.

As curvas medidas com a amostra no escuro antes e depois do annealing com os respectivos ajustes estão mostradas na figura 4.15. Incluímos nos gráficos da figura 4.15 as curvas de resistência da amostra iluminada que foram usadas para obter G_0 e γ . Na figura

4.15(a), que mostra as curvas da amostra 1 antes do annealing, os valores usados para ajustar a curva preta à porção da curva azul correspondente ao regime de depleção foram $G_0=1400\mu S$, $\gamma=44,45\mu SV^{-1}$ e $\beta=1.3$. Para ajustar a curva preta à porção da curva azul correspondente ao regime de depleção na figura 4.15(b), que mostra as curvas da amostra 1 depois do annealing, os valores usados foram $G_0=11\mu S$, $\gamma=114,1\mu SV^{-1}$ e $\beta=0,95$.

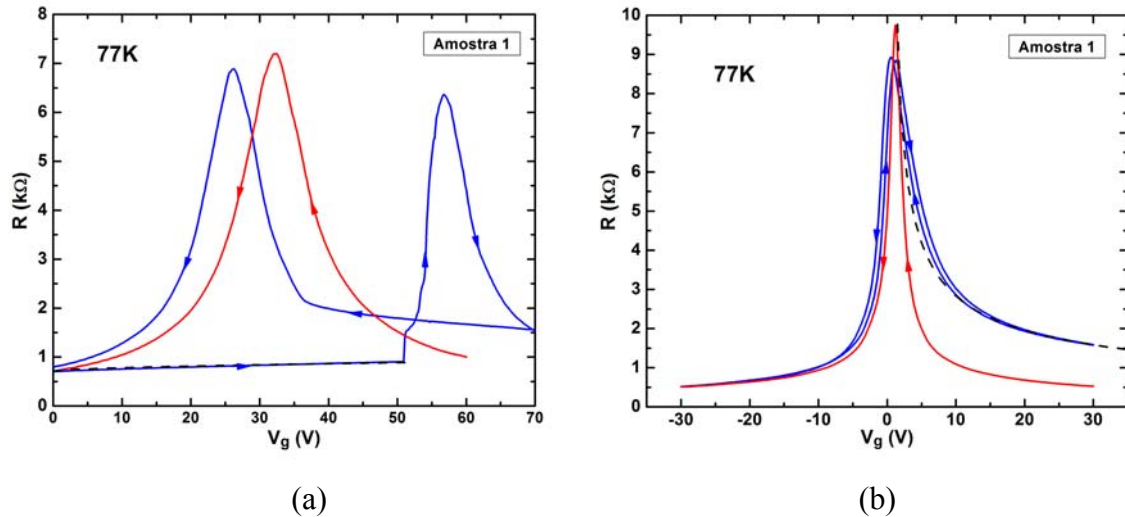


Figura 4.15: Curvas $R(V_g)$ da amostra 1 antes (a) e depois (b) do annealing medidas à temperatura de 77K. As curvas em vermelho foram medidas com o LED aceso durante toda a varredura e as curvas azuis foram medidas com a amostra sempre no escuro. As curvas pontilhadas em preto são ajustes feitos usando a equação 4.19 que descreve a resistência do grafeno quando o substrato está no regime de depleção, $R_{depleção}$. A forma como foram encontrados os valores das constantes que aparecem na equação 4.19 está descrita no texto.

O bom ajuste das curvas indica que o nosso modelo para explicar as curvas $R(V_g)$ descreve bem o que ocorre na amostra.

4.5 – Dispositivo de chave ótica fabricado com grafeno

Observando as curvas da figura 4.15(a), percebemos que o pico de resistência da curva obtida com o LED aceso acontece na mesma tensão de *gate* em que um valor bem mais baixo de resistência é medido na curva de varredura crescente da tensão de *gate* quando o LED está apagado, o que sugere o uso desse dispositivo como uma chave ótica. Como os dispositivos nas amostras 1, 2 e 3 não funcionavam mais, fabricamos uma nova amostra para

testar essa possibilidade. A amostra 4 foi feita sobre um substrato com óxido de 100nm de espessura e não foi corroída.

Na figura 4.16(a) temos as curvas $R(V_g)$ da amostra 4 no escuro e com o LED aceso. Observamos que o pico da curva $R(V_g)$ com o LED aceso aparece em uma tensão de *gate* em torno de $6V$. Este valor será importante para o uso na sequência de chaveamento. As medidas correspondentes à sequência de chaveamento acionada por tensão de *gate* e luz estão mostradas na figura 4.16(b).

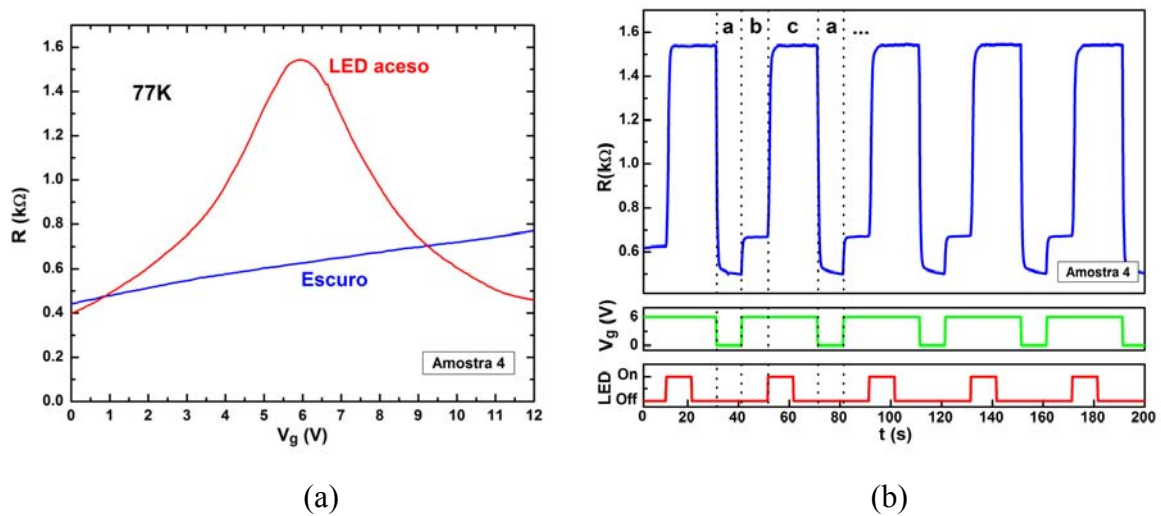


Figura 4.16: (a) Curvas $R(V_g)$ da amostra 4, Em azul a curva obtida quando a varredura é feita no escuro e em vermelho a curva da varredura feita com o LED aceso. (b) Curvas mostrando a possibilidade de se usar o dispositivo como uma chave ótica. Em azul aparece a curva de resistência do grafeno, em verde a curva da tensão de *gate* e em vermelho a curva do estado do LED, todas em função do tempo. O estado do LED é on para LED aceso e off para LED apagado. A diferença entre os estados **a**, **b** e **c** é explicada no texto.

Para variar o estado da resistência do grafeno no dispositivo começamos com tensão de *gate* igual à zero, que corresponde ao estado **a** na figura 4.16(b). Em seguida aplicamos ao dispositivo a tensão de *gate* próxima ao valor em que ocorre o pico de resistência quando o LED está aceso, no caso do dispositivo 4 igual à $6V$. Assim a resistência do grafeno passa para um estado intermediário ou de espera, porção **b** do gráfico da figura 4.16(b), que também tem resistência baixa, de valor próximo ao da resistência quando $V_g=0V$. Para chegar ao estado da chave fechada, que é o estado de resistência alta, iluminamos o dispositivo. Não é necessário que a iluminação seja mantida para que este estado seja mantido. A iluminação deve durar apenas o tempo necessário para que a resistência máxima seja atingida. Uma vez atingida a resistência máxima o dispositivo se mantém no estado de chave fechada mesmo quando o LED é apagado, como pode ser observado na porção **c** da

curva de resistência na figura 4.16(b). Na primeira metade da porção c da curva, o LED está aceso e o dispositivo muda para o estado de chave fechada e assim se mantém. Na segunda metade da porção c do gráfico, o LED está apagado e o estado do dispositivo ainda é o de chave fechada. Para que o dispositivo retorne ao estado de chave aberta mudamos a tensão de *gate* de volta para $0V$. Assim, precisamos de uma combinação de tensão de *gate* e pulso do LED para variar o estado do dispositivo. Para que o dispositivo chegue ao estado de chave fechada precisamos de tensão de *gate* aplicada e de um pulso de luz. Para que ele esteja no estado de chave aberta basta que a tensão de *gate* seja nula, pois a iluminação não altera a resistência quando $V_g=0V$.

Nosso dispositivo não foi construído para funcionar como uma chave, a constatação desta possibilidade foi apenas uma consequência de nossa observação do funcionamento de um dispositivo de grafeno construído no substrato com o Si pouco dopado. Uma escolha cuidadosa das características do substrato, a dopagem controlada do grafeno e um *design* apropriado do dispositivo são necessários para que se possa ter um dispositivo realmente funcionando como uma chave ótica de grafeno. No entanto, não nos dedicamos a este projeto de forma sistemática e pode ser uma possibilidade para trabalhos futuros.

4.6 – Conclusão

Apresentamos um modelo teórico baseado no funcionamento de um capacitor MOS para explicar o funcionamento dos dispositivos de grafeno que fabricamos em substratos de Si/SiO₂, em que o Si é pouco dopado.

A maior parte dos dispositivos de grafeno fabricados até hoje foi feita em substratos em que o silício é altamente dopado garantindo uma que a capacitância do dispositivo seja constante para quaisquer valores de tensão de *gate* e condições ambientais. No caso de nossos dispositivos a capacitância depende da faixa de varredura da tensão de *gate* e também das condições ambientais nas quais o dispositivo opera. Dessa forma, a resistência do grafeno, que é a parte ativa do dispositivo, pode apresentar efeitos de histerese em relação à varredura da tensão de *gate*.

O efeito de histerese observado na resistência pode ser usado para operar o dispositivo como uma chave acionada eletro-óticamente. Assim, fica claro que a integração

do grafeno com outros materiais já bastante estudados, como o silício, pode ser vantajosa para a construção de dispositivos com funcionalidades diversas.

4.7 – 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* **438**, 197(2005).
- [2] 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* **438**, 201(2005).
- [3] 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. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124(2007).
- [4] M. Ishigami, J.H. Chen, W.G. Cullen, M.S. Fuhrer, and E.D. Williams, "Atomic structure of graphene on SiO₂," *Nano letters*, vol. 7, 2007, pp. 1643-8. Ishigami, M. et al. Atomic structure of graphene on SiO₂. *Nano Lett.* **7**, 1643(2007).
- [5] V. Geringer, M. Liebmann, T. Echtermeyer, S. Runte, M. Schmidt, R. Rückamp, M. Lemme, and M. Morgenstern, Intrinsic and extrinsic corrugations of monolayer graphene deposited on SiO₂. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 076102(2009).
- [6] 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.* **4**, 144(2008).
- [7] Y. Zhang, V.W. Brar, C. Girit, A. Zettl, and M.F. Crommie, Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene. *Nat. Phys.* **5**, 722(2009).
- [8] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M.S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nat. Nano.* **3**, 206(2008).
- [9] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Sol. State Comm.* **146**, 351(2008).
- [10] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E.Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat. Nano.* **3**, 491(2008).
- [11] C.H. Lui, L. Liu, K.F. Mak, G.W. Flynn, and T.F. Heinz, Ultraflat graphene. *Nature* **462**, 339(2009).

- [12] 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. *Nat. Nano.* **5**, 722(2010).
- [13] Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. Hwang, S. Das Sarma, H. Stormer, and P. Kim, Measuring of scattering rate and minimum conductivity in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246803(2007).
- [14] M. S. Sze and K.K. Ng Physics of semiconductor devices. (Wiley Interscience, New York, 1986)
- [15] E.H. Nicollian, and J.R. Brews, MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology. (John-Wiley, New York, 1982).
- [16] A. Goetzberger, Behavior of MOS inversion layer at low temperature. *IEEE Trans. Electron Devices* **14**, 787(1967).
- [17] L.F. Lou and G.L. Tetteimer, Characterization of metal-oxide-semiconductor capacitor with a fast-ramp technique. *J. Appl. Phys.* **63**, 5398(1988).
- [18] A. Goetzberger, and E.H. Nicollian, MOS avalanche and tunneling effects in silicon surfaces. *J. Appl. Phys.* **38**, 4582(1967).
- [19] A. Rusu, and C. Bulucea, Deep-depletion breakdown voltage of silicon-dioxide/silicon MOS capacitor. . *IEEE Trans. Electron Devices* **26**, 201(1979).
- [20] <http://cleanroom.byu.edu/ResistivityCal.phtml>.
- [21] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, and A.K. Geim, Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602(2008).

Considerações Finais

Após 5 anos de trabalho podemos fazer uma avaliação positiva do esforço empreendido para desenvolver a pesquisa em grafeno no doutorado. Começamos o trabalho experimental com grafeno num momento em que havia poucas informações sobre os processos de obtenção dos flocos e de fabricação de dispositivos e os detalhes só foram divulgados depois de algum tempo. As nossas várias tentativas diferentes de obter flocos de grafeno sobre o substrato de óxido de silício foram recompensadas com o sucesso. Hoje somos capazes de produzir flocos de grafeno de tamanho adequado para todas as aplicações que nos interessam.

No início, obtínhamos flocos de grafeno de dimensões tão pequenas que não era possível fabricar com eles dispositivos para medidas de transporte elétrico. No entanto, com esses primeiros flocos foram realizados estudos de espectroscopia Raman que deram origem às primeiras publicações em grafeno de nosso departamento, e dos quais somos co-autores [1 - 3].

O estágio sanduíche no grupo do professor Philip Kim, na universidade Colúmbia, foi de grande importância para esse trabalho de doutorado. Nesse estágio, foram estudadas nanoestruturas de grafeno e aprendidas técnicas de fabricação e de medição de amostras de grafeno, que posteriormente foram usadas na UFMG para desenvolvimento de outros trabalhos. A publicação em co-autoria de um trabalho sobre transporte em nanofitas de grafeno [4] foi fruto do trabalho desenvolvido durante o estágio sanduíche.

O trabalho na UFMG após o estágio sanduíche foi realizado com maior facilidade devido à experiência adquirida em Colúmbia. Além disso, foi fundamental contar com uma boa estrutura de laboratórios e equipamentos para fabricação de amostras e medição de propriedades elétricas das mesmas. O bom funcionamento do microscópio eletrônico, usado para litografia por feixe de elétrons, e da sala limpa, onde são feitos vários processos envolvidos na fabricação de amostras, é uma realidade que vem ajudando muito a pesquisa de vários laboratórios de nosso departamento. O trabalho sobre transporte em amostras de grafeno em substrato de silício pouco dopado [5] foi totalmente realizado na UFMG: a obtenção dos flocos de grafeno, a fabricação dos dispositivos, as medições e a análise dos resultados.

Durante o doutorado, iniciamos um estudo de transporte em grafeno modulado por um potencial periódico, que não está descrito nessa tese. Nesse trabalho, fabricamos

dispositivos que consistiam de pontes Hall de grafeno com várias seções de medida ao longo do canal de condução. Em algumas seções foi definida uma modificação periódica usando um feixe focado de íons de gálio. Outras seções foram deixadas sem modificação para que pudéssemos comparar as características dos dois tipos de seção. Realizamos um conjunto de medidas de resistência em função de tensão de gate nas várias seções dos dispositivos e observamos que a resistência das regiões do grafeno expostas ao feixe de íons é maior que a resistência das regiões não modificadas do grafeno. Pretendemos continuar esse trabalho estudando a dependência da resistência com a temperatura e com o campo magnético, a fim de entender o efeito das modificações feitas pelo feixe de íons nas propriedades de condução do grafeno.

Acreditamos que, atualmente, o nosso grupo de pesquisa domina todos os passos para a investigação de propriedades elétricas de grafeno e que outros trabalhos serão desenvolvidos no futuro próximo.

Referências

- [1] L. Malard, J. Nilsson, D. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E. Alves, A. Castro Neto, and M. Pimenta, Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering. *Phys. Rev. B* **76**, 201401 (2007).
- [2] D. Mafra, G. Samsonidze, L. Malard, D. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E. Alves, and M. Pimenta, Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering. *Phys. Rev. B* **76**, 233407(2007).
- [3] L.M. Malard, J. Nilsson, D.L. Mafra, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, a H.C. Neto, and M. a Pimenta, Electronic properties of bilayer graphene probed by Resonance Raman Scattering. *Phys. Status Solidi (B)* **245**, 2060(2008).
- [4] M.Y. Han, J.C. Brant and P. Kim, Electron Transport in Disordered Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 056801(2010).
- [5] J.C. Brant, J. Leon, T.C. Barbosa, E.N.D. Araujo, B.S. Archanjo, F. Plentz, and E.S. Alves, Hysteresis in the resistance of a graphene device induced by charge modulation in the substrate. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 042113(2010).