

**ESTUDO DAS ALTERAÇÕES DAS  
PROPRIEDADES ELÉTRICAS E  
MORFOLÓGICAS DO GRAFENO  
NA PRESENÇA DE GASES,  
NANOPARTÍCULAS E LÍQUIDOS**

Ive Silvestre de Almeida

Novembro de 2013

**ESTUDO DAS ALTERAÇÕES DAS  
PROPRIEDADES ELÉTRICAS E  
MORFOLÓGICAS DO GRAFENO  
NA PRESENÇA DE GASES,  
NANOPARTÍCULAS E LÍQUIDOS**

Ive Silvestre de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda

Orientador no Doutorado Sanduíche: Prof. Dr. Paul L. McEuen

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

Novembro de 2013

Ever tried. Ever failed.  
No matter.  
Try again. Fail again.  
Fail better.  
**-Samuel Beckett**

Aos meus pais e ao Rodrigo,  
absolutamente por tudo.  
A vocês todo o amor do mundo.

---

# AGRADECIMENTOS

---

Primeiramente a Deus, na figura de todas as incríveis pessoas com as quais eu convivi nesses últimos anos. Por todas as oportunidades e possibilidades que encontrei e que renovaram as minhas energias. E na figura dessa natureza tão misteriosa que continua e continuará surpreendendo as mentes mais brilhantes.

Aos meus pais Silvio e Helenice, meus eternos melhores amigos. Os maiores exemplos de luta, humildade e superação que levo comigo. Que em meu caminho eu ganhe sabedoria e força para um dia poder ser 10% do que vocês são.

Ao Rodrigo, por chegarmos ao final de tudo isso juntos. Obrigada não apenas mais ao marido ou ao orientador, mas ao meu grande companheiro de jornada, o melhor que eu poderia ter. Obrigada por estar ao meu lado em todos os momentos em que eu precisei vencer os desafios sozinha e que fizeram desses 4,5 anos um período de grande crescimento pessoal. Por me ensinar a simplificar os problemas (dentro e fora da UFMG), por ser um exemplo de alguém que é feliz pelo o que faz e por fazer isso com a simplicidade que um verdadeiro cientista deve ter. E por desejar que todos os seus alunos se tornem tão realizados quanto você, onde quer que seja. Por todas as oportunidades de ouro que você concede aos seus estudantes, por sua seriedade e competência profissionais. Por toda a paciência (muita paciência), calma, incentivo e amor dia após dia. Por nossa temporada em Ithaca. Por ser uma das pessoas mais divertidas que conheço e por quem tenho imensa admiração. À família Gribel Lacerda, pelo carinho.

Ao meu irmão Júnior por me ensinar que o tempo é uma raposa, pelo incentivo e carinho. À minha irmã Kelly por ter se tornado novamente a minha irmã mais velha, cuidadosa e tão querida.

Ao pequeno grande Davi, pela renovação da certeza de que uma família é a maior escala de amor que encontramos pelo caminho e por ter feito nossa família mais feliz. Por ser tão especial e iluminado.

Aos meus familiares de todos os cantos: avós, tios, primos. Pelo incentivo, por nossos encontros e pelos laços que não se afrouxam.

À Arianda por ser uma amiga de sangue que tenho a sorte de ter. À você prima-irmã, obrigada pela cumplicidade, incentivo, torcida e inúmeras conversas que me ajudam a crescer como pessoa e me alegram. Também ao Gu, primo torto, por tudo isso.

Aos três grandes companheiros que escolhi ter e que torcem por mim de uma maneira tão genuína que só tenho a agradecer: Carol - amiga fiel e protetora, sempre tão presente, encorajadora, alegre e verdadeira. Um pilar que tenho junto à minha família. Lívia Siman - sem você minha querida, este tempo teria sido infinitamente mais triste e solitário. Obrigada por cada conversa, pelas horas nos GDs estudando Quântica II e Eletro II loucamente, pelas lágrimas e risadas, por essa amizade que cresceu aos poucos e que hoje guardo como um presente. Carlitos - fundamental te encontrar no Mestrado e termos construído esta amizade que tanto prezo. Você também foi essencial nesta caminhada. Obrigada pelo carinho, pela companhia,

pelas conversas, músicas.

Aos meus colegas de laboratório que fazem tudo se tornar mais divertido em meio a tantos problemas experimentais: Luciana Cambraia, que iluminou tantos dias difíceis no início do doutorado. Pelos sorrisos, por emanar positividade e companheirismo. Pela persistência e colaboração no trabalho de cortes cristalográficos em grafeno. Ao Prof. Evandro, pela colaboração fundamental e direta no trabalho de espalhamento de cargas em grafeno. Obrigada pela dedicação e por ter ajudado não só a mim, mas a todos do grupo de maneira intensa e essencial. Aos queridos Ingrid, Alisson, Gu Ferrari, Welyson, Thiago Grasiano, Thiago Cunha e Prof. Além Mar...você são demais e merecem tudo de melhor nessa vida! Vou sentir saudades! Obrigada por fazerem Rod feliz! Ao Sérgio, Viviany e Erick, pela convivência excelente, por se dedicarem tanto a todos nós e por tantos ensinamentos.

Ao Prof. Paul McEuen, por ter nos recebido com tanta disposição e atenção. Por toda a estrutura que nos foi oferecida e que permitiram a realização de dois bonitos trabalhos neste período e um crescimento pessoal imensurável. Pelas discussões sempre enriquecedoras, pelas ideias brilhantes e pela simplicidade com que lidera o seu grupo, sempre valorizando e incentivando seus estudantes. A todos os estudantes do grupo LASSP em Cornell, em especial ao Arthur Barnard por toda a ajuda experimental e colaboração direta no trabalho de ablação do grafeno por *laser*, à Samantha Roberts pela amizade, risadas e ajuda experimental essencial durante todo este período. À Melina Blees pelo carinho, atenção e disposição de sempre. À Pinshane Huang pela ajuda nas medidas de TEM, sempre disposta e atenciosa e à Wan Li pela ajuda experimental nas medidas de *gating* eletroquímico.

Ao amigo Dieguito, pela convivência e pela luta que compartilhamos em todos esses anos. Obrigada pela companhia e pelas lamentações que sempre se transformavam em incentivo e risadas. E obrigada por nos aceitar e montar conosco a república do Andrezão (obrigada Ferlauto!) :)

Ao meu trio preferido: Paulinha, Ju e Bob! Cada membro do quarteto tomou rumos tão distintos, mas continuamos juntas há 10 anos, cheias de histórias e unidas por uma amizade verdadeira. Amo vocês!

Aos amigos e colegas do DF, em especial aos queridos Emilson Meu Filho e Matheus Matos. Toda sorte do mundo pra nós!

Aos professores do Depto. de Física que em muito contribuíram para a minha formação durante esses longos anos. Em especial aos Profs. e amigos Mário Sérgio Mazzoni, Leonardo Campos (e à comadre Cinthia) e Luiz Cury pelo carinho, torcida e conversas que sempre me estimulam e alegram. Ao Ed e Silvinha também!

Aos Profs. do DF André Ferlauto, Hélio Chacham, Mário Mazzoni e Leonardo Campos, pela colaboração no trabalho de adsorção de oxigênio em uma bicamada de grafeno e aos alunos Angélica e Diego pelas contribuições.

Ao Prof. Bernardo Neves pelo excelente curso de SPM e pela disposição e atenção que teve comigo nas infinitas vezes em que usei seu laboratório. Também às Bernadetes Ana Paula, Camilla e Mariana, por todas as ajudas com a técnica e pelas conversas divertidas.

Ao Pádua, pela dedicação e ensinamentos na sala limpa. A todos os funcionários do DF que garantem o funcionamento e andamento do nosso trabalho.

À UFMG, Universidade de Cornell, CNF-Cornell, CAPES, CNPq, FAPEMIG, INCT de Nanomateriais de carbono por toda a infraestrutura e apoio financeiros fundamentais para a realização desta tese.

---

# RESUMO

---

Nesta tese foi investigada a capacidade que os materiais grafeno e bicamadas de grafeno têm de modificarem suas propriedades elétricas e morfológicas quando colocados em diferentes ambientes e sob diferentes condições. Os estudos podem ser agrupados em três direções distintas.

A primeira delas foca a exposição de bicamadas de grafeno a gases e são apresentados os resultados obtidos para um transistor de efeito de campo composto de uma bicamada. Os estudos envolvem a exposição do dispositivo à atmosferas de hidrogênio e oxigênio, sob diferentes condições de temperatura. São também investigados os mecanismos de espalhamento de cargas presentes na amostra e para isso foram analisadas as alterações na posição do ponto de neutralidade de cargas (CNP), no valor do mínimo de condutividade e nas mobilidades de elétrons e buracos. As análises levam em consideração os conceitos da teoria de transporte difusivo de Boltzmann.

A segunda delas foca a modificação de monocamadas de grafeno (esfoliado e CVD), visando a produção de nanocanais do material. São apresentados dois diferentes métodos de produção de nanocanais de grafeno. O primeiro foi desenvolvido no Brasil e consiste do uso de nanopartículas termicamente ativadas para a produção de cortes em grafenos esfoliados mecanicamente. O segundo foi desenvolvido durante o período de Doutorado Sanduíche, na Universidade de Cornell (Ithaca, NY-EUA) e consiste do esculpimento do grafeno CVD utilizando-se uma fonte de luz branca acoplada a um sistema óptico.

Finalmente serão apresentados resultados do desenvolvimento de uma plataforma de grafeno CVD suspenso que permite a passagem de líquidos sob as janelas de grafeno. O conceito do projeto é baseado em uma estrutura de microfluídica, também desenvolvida na Universidade de Cornell.

---

---

# ABSTRACT

---

This thesis involves the changes on the electrical and morphological properties of graphene and bilayer graphene when in contact with different environments and subject to different conditions. The studies can be grouped in three distinct directions.

The first one focuses on the exposure of a bilayer graphene to gases in a field effect transistor configuration. The studies consist of a graphene device under the exposure of hydrogen and oxygen atmospheres as a function of temperature. The charge scattering mechanisms presented in the system are also investigated by analysing the changes in the charge neutrality point (CNP), in the minimum of conductivity and in the electron and hole mobilities. The analyses are based on the Boltzmann theory of diffusive electronic transport where the short-range (resonant) and long-range (Coulomb) scattering mechanisms are identified.

The second one is related to the modification of monolayer graphene (exfoliated and CVD graphene) with the purpose of producing graphene nanochannels by two different methods. One of them was developed in Brazil and consists of a catalytic process that etches exfoliated graphene by thermally activated nanoparticles. The other one was developed at Cornell University (USA) and consists of sculpting CVD graphene by using a pulsed laser ablation technique.

Finally, the process and the design to build a platform for achieving suspended CVD graphene windows in contact with different liquids are presented. The platform was designed based on a buried channel microfluidic structure. This project was also developed at Cornell University (USA).

---

# CONTEÚDO

---

<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Nanotecnologia aplicada à vida: seriam ambas apenas uma? . . . . .	1
1.1.1 Grafeno: por que estudá-lo? . . . . .	2
1.1.2 Organização da tese . . . . .	4
<b>2 Estrutura e propriedades elétricas gerais do Grafeno</b>	<b>5</b>
2.1 Formas de Carbono . . . . .	5
2.2 Estruturas cristalina e eletrônica do grafeno . . . . .	7
2.2.1 Bicamada de grafeno . . . . .	11
2.3 Propriedades elétricas de grafeno e bicamadas . . . . .	12
2.3.1 Grafeno: um gás de elétrons e buracos - comportamento ambipolar . . . . .	12
2.3.2 Densidade de estados $g(E)$ e de portadores $n$ no grafeno e bicamada de grafeno . . . . .	14
2.3.3 Mobilidade de efeito de campo no grafeno . . . . .	17
2.3.4 Dopagem extrínseca do grafeno . . . . .	18
2.4 O mínimo de condutividade finito: o desafio de acessar o Ponto de Dirac	20
2.4.1 A formação dos <i>puddles</i> . . . . .	22
2.5 Nanoestruturas de grafeno . . . . .	24
2.5.1 Confinamento do grafeno . . . . .	25

2.5.2	<i>Gap</i> por confinamento do grafeno . . . . .	25
2.6	<b>Cristalografia do grafeno</b> . . . . .	27
2.6.1	Principais tipos de bordas no grafeno . . . . .	27
2.6.2	Identificação das bordas . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Transporte elétrico difusivo em grafeno</b>	<b>34</b>
3.1	<b>A equação de transporte de Boltzmann</b> . . . . .	35
3.1.1	Evolução temporal de $f_k(\mathbf{r})$ por difusão . . . . .	35
3.1.2	Evolução temporal de $f_k(\mathbf{r})$ pela ação de campos externos . . . . .	36
3.1.3	Evolução temporal de $f_k(\mathbf{r})$ por espalhamento . . . . .	36
3.1.4	Médias e propriedades macroscópicas na Teoria de Boltzmann . . . . .	38
3.1.5	Teoria de Boltzmann aplicada à mono e bicamadas de grafeno . . . . .	39
3.2	<b>Tipos de espalhamento</b> . . . . .	40
3.2.1	Espalhamento por impurezas carregadas (longo alcance) . . . . .	40
3.2.2	Espalhamento por impurezas de curto alcance . . . . .	43
3.2.3	Resumo ilustrativo: espalhadores de curto alcance <i>vs.</i> espalhadores de longo alcance . . . . .	45
3.2.4	Espalhamento por fônons no grafeno sobre $SiO_2$ . . . . .	46
3.3	<b>Contextualização dos problemas de espalhamento com a literatura atual</b>	48
<b>4</b>	<b>Adsorção de oxigênio em uma bicamada de grafeno: o papel dos mecanismos de espalhamento</b>	<b>49</b>
4.1	<b>Preparação de transistores de efeitos de campo de grafeno</b> . . . . .	49
4.1.1	Isolamento do grafeno: microscopia óptica . . . . .	50
4.1.2	Identificação do número de camadas dos flocos: microscopia Raman . . . . .	51
4.1.3	Fabricação dos contatos metálicos: litografia por feixe eletrônico . . . . .	53
4.1.4	Configuração de medidas elétricas e exposição aos gases . . . . .	54
4.2	<b>Condicionamento da amostra</b> . . . . .	57
4.3	<b>Exposição da amostra à atmosfera de oxigênio</b> . . . . .	59

4.3.1	Modelando a adsorção de $O_2$ na bicamada - Langmuir . . . . .	62
4.3.2	Análise das mobilidades e mínimo de condutividade . . . . .	65
4.3.3	Análise semiquantitativa do modelo . . . . .	71
4.3.4	Comparação com diferentes dispositivos . . . . .	76
4.4	<b>Conclusões parciais</b> . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Produção de nanocanais em grafeno esfoliado e grafeno CVD</b>	<b>78</b>
5.1	<b>Produção de nanocanais em grafeno por nanopartículas de níquel e platina termicamente ativadas</b> . . . . .	78
5.1.1	Motivação . . . . .	78
5.1.2	Preparação das amostras . . . . .	81
5.2	<b>Cortes em grafeno por nanopartículas de níquel</b> . . . . .	82
5.2.1	Deposição da solução de $NiCl_2$ e formação das nanopartículas de Ni . . . . .	82
5.2.2	A importância das grandes ilhas de níquel nas amostras . . . . .	84
5.2.3	Imagens dos cortes obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM) . . . . .	85
5.3	<b>Cortes em grafeno por nanopartículas de Pt</b> . . . . .	88
5.3.1	Nanopartículas de Pt já formadas e dispersas em tolueno . . . . .	89
5.3.2	Imagens dos cortes obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM) . . . . .	90
5.3.3	Nanopartículas formadas pela redução do cloreto . . . . .	91
5.4	<b>Entendendo o processo de corte</b> . . . . .	95
5.4.1	O movimento das nanopartículas e cristalografia dos cortes . . . . .	96
5.4.2	Influência do gás $H_2$ e formação de nanotubos e nanofibras de carbono . . . . .	97
5.5	<b>Conclusões parciais</b> . . . . .	98
5.6	<b>Nanocanais de grafeno CVD por ablação por <i>laser</i></b> . . . . .	99
5.6.1	Introdução . . . . .	99
5.7	<b>Procedimentos experimentais</b> . . . . .	102
5.7.1	Preparação dos dispositivos de grafeno CVD . . . . .	102
5.7.2	Aparato experimental . . . . .	104

5.7.3	Procedimentos para ablação do grafeno e características do corte . . . . .	106
5.8	<b>Entendendo o processo de corte</b> . . . . .	109
5.8.1	Análise das bordas por TEM . . . . .	111
5.9	<b>Comportamento elétrico dos nanocanais produzidos</b> . . . . .	116
5.9.1	Transistores de grafeno com <i>gate</i> via eletrólito . . . . .	118
5.9.2	Resultados de propriedades elétricas . . . . .	122
5.10	<b>Conclusões parciais</b> . . . . .	125
<b>6</b>	<b>Construção de uma plataforma para interações grafeno-líquidos</b>	<b>126</b>
6.1	<b>Introdução</b> . . . . .	126
6.2	<b>Construção de uma plataforma de grafenos suspensos</b> . . . . .	127
6.2.1	Tentativas preliminares . . . . .	128
6.2.2	Construindo o canal microfluídico enterrado em substratos de SiN . . . . .	130
6.2.3	Definindo os contatos metálicos na plataforma . . . . .	137
6.2.4	“Pescando” o grafeno CVD com a plataforma . . . . .	139
6.3	<b>Medidas preliminares por Microscopia de Força Atômica (AFM)</b> . . . . .	140
6.3.1	AFM do grafeno suspenso - <i>sem</i> líquido embaixo . . . . .	141
6.3.2	AFM do grafeno suspenso - <i>com</i> líquido embaixo . . . . .	143
6.4	<b>Conclusões parciais e perspectivas</b> . . . . .	144
<b>7</b>	<b>Conclusão e perspectivas</b>	<b>146</b>
7.1	<b>Conclusões gerais</b> . . . . .	146
7.2	<b>Perspectivas</b> . . . . .	147
<b>8</b>	<b>Apêndice 1 - Revisão do formalismo geral de transporte elétrico</b>	<b>149</b>
8.1	<b>Modelo de Drude para metais</b> . . . . .	149
8.1.1	Hipóteses básicas do modelo . . . . .	149
8.1.2	Condutividade DC para um metal . . . . .	150
8.2	<b>Formalismo geral de transporte - elétrons de Bloch</b> . . . . .	151

<b>9</b>	<b>Apêndice 2 - Microscopia de Força Atômica (AFM)</b>	<b>154</b>
9.1	Introdução à técnica . . . . .	154
<b>10</b>	<b>Apêndice 3 - Grafeno CVD</b>	<b>158</b>
10.1	Introdução . . . . .	158
10.1.1	Técnica de deposição química na fase vapor - CVD . . . . .	159
10.1.2	Transferência do grafeno para um substrato arbitrário . . . . .	161
<b>11</b>	<b>Apêndice 4 - Litografia óptica</b>	<b>165</b>
11.1	Introdução à técnica . . . . .	165
	<b>Bibliografia</b>	<b>167</b>

---

# Introdução

---

## 1.1 Nanotecnologia aplicada à vida: seriam ambas apenas uma?

A Nanotecnologia é atualmente uma das áreas de pesquisa mais interdisciplinares existentes. Compreender o que acontece em escalas reduzidas e saber manipular e controlar fenômenos nessas escalas constituem hoje uma ferramenta poderosa e essencial não mais restrita aos laboratórios e circuitos acadêmicos. Nos últimos 50 anos, o *pequeno* emergiu como o novo *grande*. A redução da informação e eletrônica às dimensões nanométricas revolucionou a ciência, tecnologia e a sociedade.

Atualmente cientistas estão dedicando-se à criação de máquinas físicas que operam em nanoescala. Se apropriando dos avanços das técnicas de litografia e da maquinaria biológica, novos dispositivos estão sendo construídos em todas as áreas, tornando muito sutis os limites entre vida e tecnologia [1]. Tais dispositivos tão pequenos são capazes de se deslocar (sim!), apertar, envolver, gravar, modificar suas propriedades em decorrência de variações externas e alterar o ambiente externo - pequenas máquinas reais. Esta tecnologia, denominada MEMS ou NEMS (*MicroElectro-Mechanical systems* ou *Nano-ElectroMechanical systems*) explora técnicas de litografia, deposição de filmes finos e técnicas de corrosão da indústria de microeletrônica para produzir nanomáquinas que se movem. Os investimentos atuais ultrapassam 10 bilhões de dólares/ano, gerando produtos que vão desde acelerômetros em *airbags* a válvulas de microfluídica aplicadas em sistemas *lab-on-a-chip* e pequenos espelhos que guiam a luz em projetores. Por exemplo, o *Iphone 4* produzido pela Apple possui 2 microfones MEMs e um giroscópio MEM que detecta quando o telefone sofre alguma rotação [1, 2]. Outros exemplos podem ser vistos na Fig.1.1.

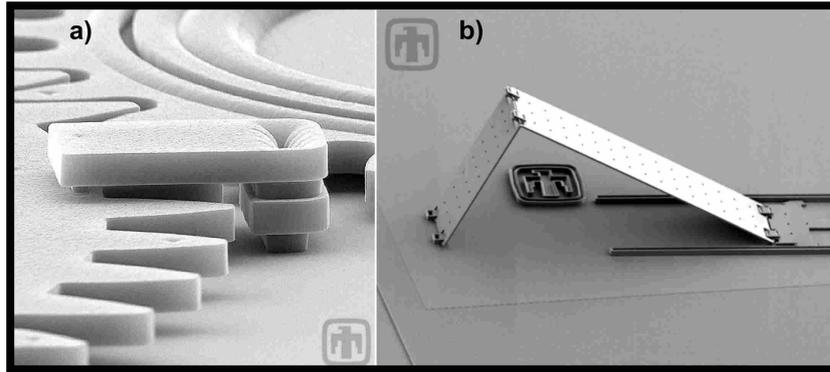


Figura 1.1: a) Engrenagens micromecânicas alinhadas com um clipe. O clipe permite que as mesmas permaneçam coplanares. b) Espelhos MEMS com total controle de posição. Figuras retiradas de [3].

### 1.1.1 Grafeno: por que estudá-lo?

Neste contexto de busca e apropriação de materiais cada vez menores, mais finos e eficientes na indústria tecnológica de diversas áreas, emerge um material que é o foco e a matéria prima para todos os trabalhos desenvolvidos nesta tese: o *Grafeno*. O grafeno, cujas propriedades estruturais e eletrônicas serão descritas a partir do próximo capítulo, consiste de uma folha de átomos de carbono, organizados em uma rede hexagonal, como ilustrado na Fig.1.2.

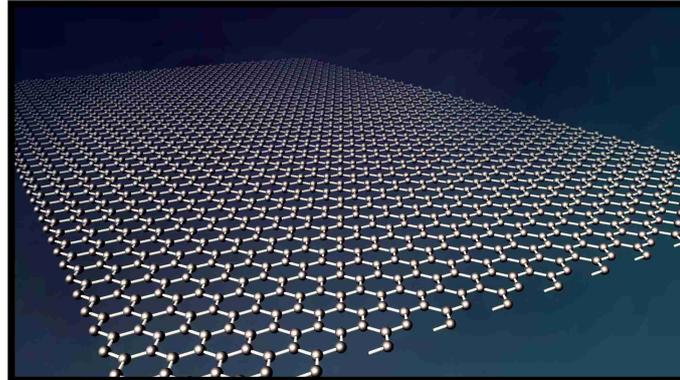


Figura 1.2: Grafeno é uma folha de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal, possuindo portanto espessura atômica [4].

O grafeno é considerado o protótipo de um material bidimensional e até os dias atuais continua sendo considerado o cristal 2D mais fino existente.

Dotado de uma peculiar dispersão de energia e alta mobilidade dos portadores se comparado ao silício por exemplo, o grafeno é uma promessa para a nova geração de transistores de efeito de campo de alta frequência [5]. Adicionalmente, o grafeno pode ser produzido em grandes áreas a partir da técnica de CVD (*chemical vapor deposition*), o que o torna um material prontamente

aplicável na arquitetura *top-down* de fabricação de dispositivos, sendo facilmente modificado, esculpido e padronizado. Na forma de fitas (ver Fig. 1.3-a) é considerado o material ideal para atuar como interconectores, suportando densidades de corrente de quebra à temperatura ambiente da ordem de  $2 \times 10^9$  A/cm<sup>2</sup> (comparáveis e até superiores ao metal cobre) e dotado de grande estabilidade mecânica [6, 7]. Neste contexto de confinamento da folha de grafeno, deve-se destacar a possibilidade de abertura de um *gap* de energia no material com dimensões reduzidas.

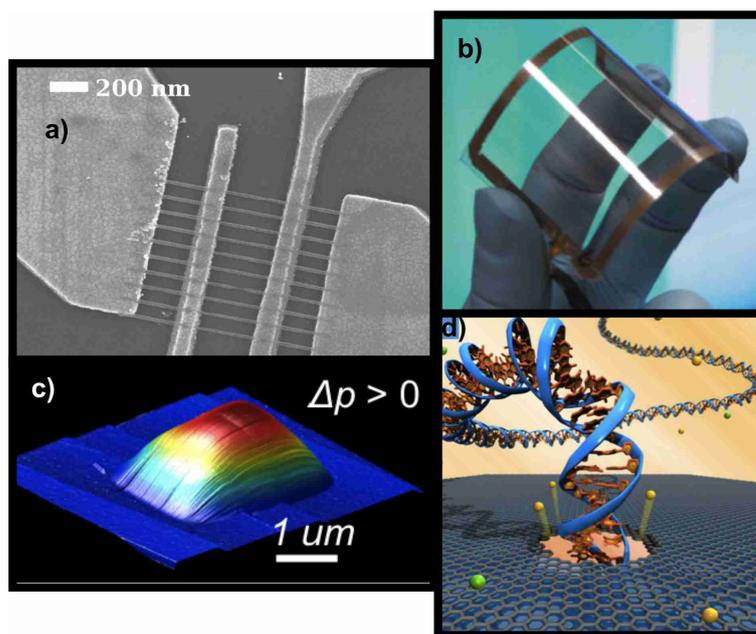


Figura 1.3: Aplicações do grafeno em diversas áreas. a) Nanofitas de grafeno podem ser utilizadas como interconectores em circuitos integrados [7]. b) Por ser maleável o grafeno é capaz de se moldar a todas as superfícies, inclusive aos substratos plásticos, podendo ser utilizado como condutor transparente [8]. c) A membrana de grafeno é impermeável mesmo ao gás hélio [9]. A imagem de AFM mostra uma membrana de grafeno sob pressão. d) Nanoporos no grafeno têm sido testados para sequenciamento de DNA [14].

Por absorver apenas 2.3% da luz e ser moldável a todos os tipos de superfície (ver Fig. 1.3-b) é um dos materiais indicados como eletrodo transparente em telas LCD, por exemplo [8].

Outra característica marcante é a combinação de excelentes propriedades mecânicas (*vide* o elevado módulo de Young - TPa) com a espessura atômica, classificando-o como a membrana ideal em diversas aplicações. Grafeno foi observado ser impermeável mesmo aos gases mais leves como Hélio (ver Fig.1.3-c) o que faz dele um promissor candidato como material armazenador de gases, como membrana seletiva caso sejam produzidos poros em sua superfície ou como janelas transparentes de observação em técnicas de microscopia [9, 10, 11, 12]. Nanoporos no

grafeno também vêm sendo testados para sequenciamento dos pares de base de DNAs e podem se tornar a futura geração de dispositivos biológicos [13], como pode ser visto na Fig. 1.3-d.

Devido à peculiar dispersão de energia encontrada no grafeno (que será descrita no próximo capítulo) e ao fato de “constituir-se apenas de superfície”, ele é um material interessante para aplicações em sensores de gases e outras moléculas. Em outras palavras, o grafeno tem suas propriedades elétricas facilmente alteradas pelo ambiente que o cerca. Bicamadas de grafeno também apresentam propriedades semelhantes e podem ser utilizadas para o mesmo fim.

### 1.1.2 Organização da tese

Nesta tese investigamos a capacidade que o grafeno e bicamadas de grafeno têm de modificarem suas propriedades elétricas e morfológicas quando colocados em diferentes ambientes e sob diferentes condições. Os estudos podem ser agrupados em 3 direções distintas.

A primeira delas será abordada nos capítulos 3 e 4 e foca a aplicação de bicamadas de grafeno em sensores de gases, mais especificamente oxigênio. Serão apresentados e discutidos os resultados da exposição da bicamada às moléculas de  $O_2$ , quando em uma configuração de transistor de efeito de campo. Mecanismos de espalhamento de cargas também serão abordados neste contexto.

A segunda delas será abordada no capítulo 5 e foca a modificação de monocamadas de grafeno, visando a produção de nanocanais do material. Serão apresentados e discutidos resultados do processo de cortes e estreitamentos produzidos em grafeno a partir de nanopartículas termicamente ativadas e ablação por *laser*. Neste contexto diferentes amostras de grafeno serão esculpidas: amostras esfoliadas em pequenas áreas e amostras de grafeno CVD em grandes áreas.

Finalmente serão apresentados resultados do desenvolvimento de uma plataforma de grafeno CVD suspenso que permite a passagem de líquidos sob e sobre as janelas de grafeno, no capítulo 6.

---

# Estrutura e propriedades elétricas gerais do Grafeno

---

## 2.1 Formas de Carbono

Localizado diretamente acima do silício (Si) na tabela periódica, o átomo de carbono também possui 4 elétrons de valência, entretanto seu comportamento é notoriamente mais diverso, formando estruturas bastante diferentes quanto à forma e quanto às propriedades estruturais, mecânicas e elétricas. A razão para esta versatilidade vem do fato de que esses 4 elétrons no carbono isolado possuem energias bastante próximas, de modo que suas funções de onda têm grande propensão a se “combinarem”, facilitando a hibridização.

Mais formalmente, os 2 elétrons de caroço do carbono pertencem ao orbital esfericamente simétrico  $1s$  e estão fortemente ligados, com uma energia distante da energia de Fermi do carbono. Já os seus 4 elétrons de valência dão origem aos orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  e serão os responsáveis pelas propriedades elétricas e mecânicas dos materiais de carbono. Esta habilidade de hibridização diversa, permite ao carbono formar estruturas 0D, 1D, 2D, and 3D, como vistas na Fig. 2.1 a-d, destacando-se dos demais elementos [15, 16].

A forma 3-dimensional do carbono é o diamante (d), formado a partir de hibridização do tipo  $sp^3$  e gerando 4 ligações covalentes entre carbonos. Por esta razão é um dos materiais mais duros conhecidos, apresentando altos módulo de Young - 1220 GPa e condutividade térmica -  $22 W/(cm.K)$ . A forma 2D de carbono, denominada *Grafeno* (e) foi por muitos anos apenas um intenso objeto de estudo teórico dos cientistas e durante esse tempo acreditou-se ser uma forma alotrópica instável termodinamicamente para existir experimentalmente. O mais interessante é o fato de que ironicamente, diversas outras estruturas de carbono, a saber fulerenos-0D (a), nanotubos de carbono-1D (b) e grafite (c) podem ser vistas como dobramentos ou empilhamentos

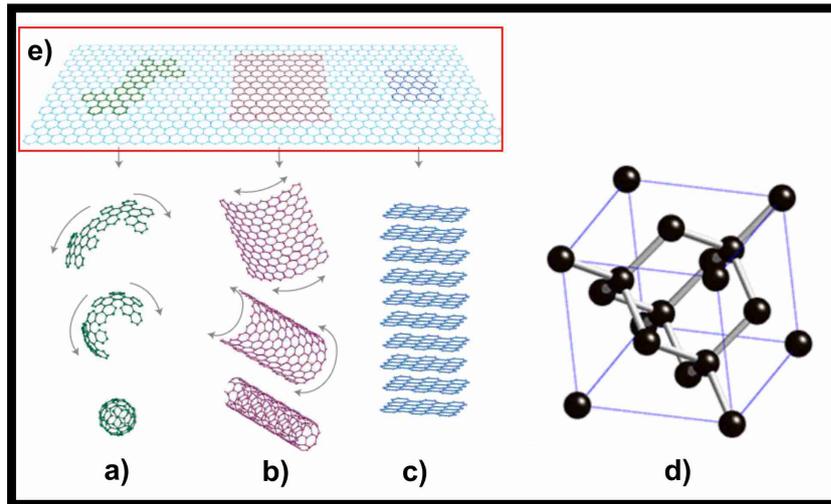


Figura 2.1: a) Origem de diversas formas gráficas, o grafeno é um material 2D de carbono. Dobrado gera os fulerenos 0D, enrolado se transforma em nanotubos 1D ou empilhado constitui o grafite 3D [17]. Em d) a rede cristalina para o diamante, outra forma 3D de carbono.

da folha de grafeno [17, 18, 19, 20].

Muitas foram as tentativas de síntese desses cristais atômicos bidimensionais: algum sucesso foi obtido por métodos de esfoliação química [21] e na comunidade de Física de Superfícies monocamadas de grafite em diferentes substratos foram obtidas experimentalmente [22]. Entretanto nenhum desses trabalhos obteve evidências das propriedades teoricamente previstas para o grafeno perfeito 2D. A crença comum de que verdadeiros cristais de duas dimensões não poderiam existir mostrava-se até então coerente.

Foi no ano de 2004 que um grupo da Universidade de Manchester, liderado por A.K Geim deu um salto gigantesco no cenário da pesquisa mundial produzindo as amostras de grafeno mais lembradas pela comunidade científica [23]. Geim e colaboradores usaram um método simples para obtenção do grafeno, utilizando a técnica de esfoliação mecânica do grafite com o auxílio de uma fita adesiva. Dessa forma foi possível a obtenção de uma única folha de grafite, de espessura atômica, destacada em vermelho na Fig.2.1 e). Devido aos inovadores experimentos realizados em decorrência da produção do material, foi dado aos pesquisadores A. Geim e K. Novoselov o Prêmio de Nobel de Física de 2010.

## 2.2 Estruturas cristalina e eletrônica do grafeno

O grafeno pode ser entendido como uma rede hexagonal de átomos de carbono, cada um deles possuindo 3 vizinhos mais próximos e 4 elétrons de valência. A rede hexagonal não corresponde, entretanto, a uma rede de Bravais. Ao invés disso, pode ser vista como uma superposição de 2 redes triangulares de átomos não equivalentes ou em outras palavras como uma rede triangular com dois átomos na base, como mostrado em a) na Fig. 2.2 [24].

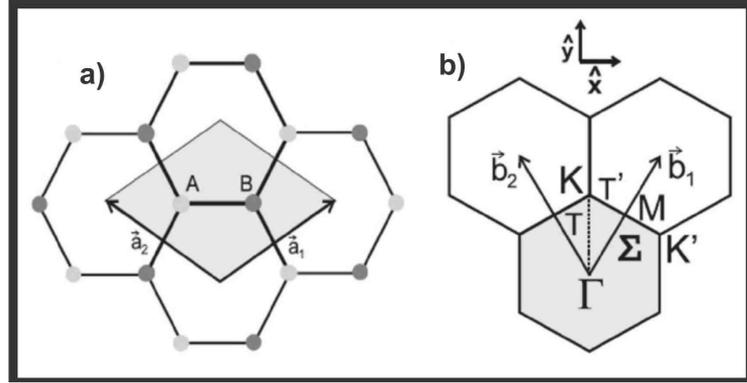


Figura 2.2: a) Rede hexagonal do grafeno vista como uma superposição de 2 redes triangulares de átomos não equivalentes A e B. b) Rede recíproca do grafeno com a primeira zona de Brillouin em destaque. Figura adaptada de [24].

A célula unitária destacada em a) possui 2 átomos inequivalentes (um A e um B) e os vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são dados em coordenadas cartesianas por:

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

onde  $a = \sqrt{3} a_{C-C}$ , sendo  $a_{C-C}$  a distância entre dois átomos de carbono mais próximos na rede do grafeno.

Os vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são obtidos a partir da relação  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  (i e j = 1,2) e por sua vez são dados por:

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \left( -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

A primeira zona de Brillouin está destacada em b). Suas “quinas” são denominadas “pontos K” e apenas duas delas são inequivalentes, sendo representadas portanto por K e K’. Por razões que ficarão claras mais adiante, estes pontos são denominados pontos de Dirac ou pontos de

neutralidade de cargas CNP (*charge neutrality point*). Também estão representados outros pontos de alta simetria:  $\Gamma$  e M.

As ligações  $\sigma$  no plano da rede são formadas a partir dos elétrons nos orbitais hibridizados  $sp^2$ :  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$ . Tais ligações são extremamente fortes e as responsáveis pelas propriedades mecânicas do grafeno e sua estabilidade estrutural. Entretanto, os elétrons destas ligações estão tão fortemente ligados que não contribuem para as propriedades de transporte elétrico do material. O último elétron restante, ocupa o orbital atômico  $p_z$  inalterado e perpendicular ao plano da cadeia. Tais elétrons formam ligações covalentes delocalizadas com os átomos vizinhos, como ilustrado na Fig.2.3, gerando a banda  $\pi$  que determinará a estrutura eletrônica de baixa energia do grafeno [26, 27]. Conclui-se que para este material cada átomo de carbono contribui com um elétron  $\pi$  de condução.

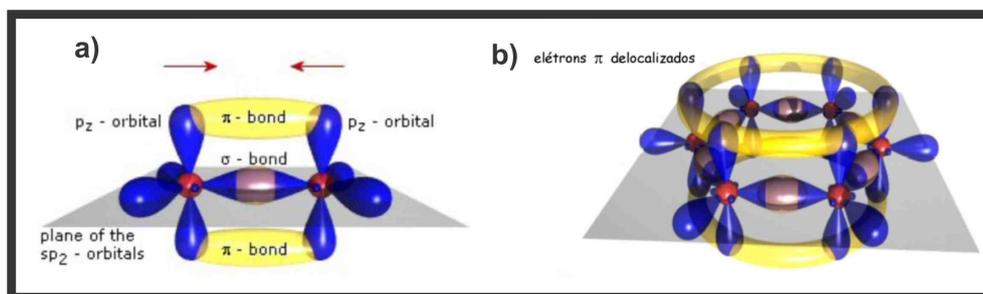


Figura 2.3: a) Formação das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  entre átomos de carbonos vizinhos . Em b) orbitais  $p_z$  de carbonos vizinhos interagem formando região onde os elétrons estão mais delocalizados [27].

Uma vez que os elétrons  $\pi$  no grafeno ainda são suficientemente ligados, o método de elétrons fortemente ligados denominado *Tight-Binding* ou LCAO (*Linear Combination of the Atomic Orbitals*) é comumente utilizado a fim de avaliar a relação de dispersão de energia para tais elétrons. Tal método já previamente descrito na literatura, trata as funções de onda  $\psi$  dos elétrons no sólido como uma combinação linear de funções de base para os átomos A e B ( $\phi_A$ ,  $\phi_B$ ). Tais funções satisfazem ao Teorema de Bloch [28] e por sua vez são escritas a partir das funções de onda  $\varphi$  dos orbitais  $p_z$  dos átomos isolados das subredes ( $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$ ) [15, 26, 28]. Mais precisamente:

$$\phi_j \propto \sum_j \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j] \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (2.3)$$

onde  $j$  é o índice genérico para A e B.

Considerando apenas primeiros vizinhos e resolvendo os elementos do Hamiltoniano e a

equação secular decorrente da equação de autovalores para o grafeno, encontraremos que os autovalores de energia são dados por:

$$E_{\text{graf}} = \frac{\epsilon_{2p} \mp t\omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})}, \quad (2.4)$$

onde a constante  $\epsilon_{2p}$  corresponde à energia dos elétrons no nível  $2p$  não hibridizados obtidos pela diagonalização do Hamiltoniano e os parâmetros do *Tight Binding* “t” e “s” são as integrais de transferência e *overlap* respectivamente, sendo seus valores estimados por cálculos de primeiros princípios [15]. Como pode-se observar, a equação 2.4 representa duas soluções: a banda de condução é encontrada pelas soluções positivas (banda  $\pi^*$ ) e a banda de valência pelas soluções negativas (banda  $\pi$ ) no numerador. A dependência da energia com o  $k$  está implícita na função  $\omega(\vec{k})$ , dada por:

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

A curva de dispersão de energia pode ser vista na Fig. 2.4 a). Note que a banda de condução toca a banda de valência nos pontos de alta simetria (pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$ ). Próximo a esses pontos, as bandas possuem formas cônicas e para o grafeno não dopado a posição do nível de Fermi é dada como ilustrado em vermelho. As quatro outras “quinas” da zona de Brillouin são relacionadas à  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$  por vetores da rede recíproca e não representam estados eletrônicos distintos.

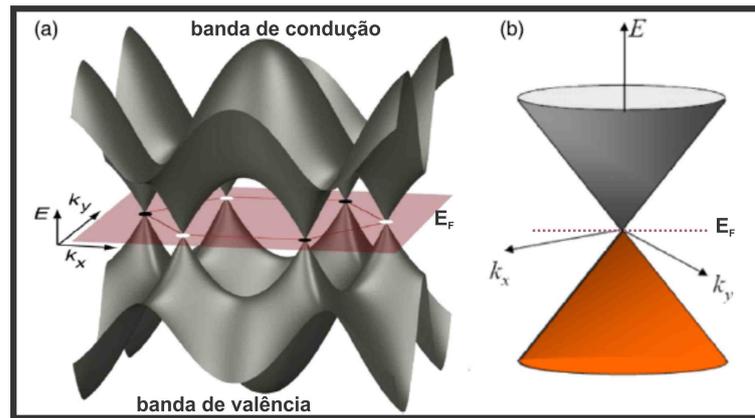


Figura 2.4: a) Estrutura de bandas para o grafeno. b) Bandas de energia cônicas próximas ao nível de Fermi se tocam nos pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$ . Adaptado de [30].

Uma vez que cada átomo do grafeno contribui com 1 elétron  $\pi$  de condução e há 2 átomos em sua célula unitária, segue que o grafeno representa um sistema semi-preenchido e portanto a

banda de valência está totalmente ocupada e a banda de condução totalmente vazia, na ausência de dopagem e a  $0K$ . Em Física da Matéria Condensada, as propriedades eletrônicas de um sistema são determinadas pela natureza do espectro de energia próximo aos últimos estados preenchidos, a energia dos quais define o nível de Fermi. Dessa forma, como para o grafeno as bandas de valência e condução se tocam, definimos tal material como um semicondutor de *gap* nulo, com densidade de estados nula na energia de Fermi [30, 31].

No grafeno, o problema quântico primário é descrito pela equação de Schrödinger com dois termos: a energia cinética e a energia do potencial periódico produzida pelos átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal. Essa formulação descreve a física em todas as escalas de energia (dentro das bandas  $\pi$ ), entretanto a física de transporte mais importante para o grafeno se encontra perto dos pontos K e K', onde a energia de Fermi está localizada. Dado esse embasamento, se expandirmos a dispersão de energia em torno de K e K', fica evidente a sua linearidade em função dos vetores de onda. O Hamiltoniano após a expansão fica escrito como:

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

onde  $\vec{\sigma}$  são as matrizes de *spin* de Pauli,  $\vec{k}$  é o "momentum" da quasipartícula,  $\hbar$  a constante de Plank e  $v_F$  é a velocidade de Fermi dada por  $c/300$ , sendo  $c$  a velocidade da luz. Pela diagonalização desse Hamiltoniano, obtém-se os autovalores de energia, sendo possível observar a linearidade da energia com o módulo do vetor de onda  $\vec{k}$ :

$$E(k) = \pm \hbar v_F k \quad (2.7)$$

A linearidade da energia com o vetor de onda  $k$  implica que a velocidade dos elétrons no grafeno é constante e independente do momento cristalino  $k$ , assim como a velocidade dos fótons é uma constante  $c$ . De fato, a mecânica quântica dos elétrons no grafeno (representada pelas Eqs. 2.6 e 2.7) é formalmente idêntica à teoria para partículas relativísticas propostas por Dirac em que a massa é exatamente igual a zero, a velocidade da luz é substituída pela velocidade de Fermi e os estados eletrônicos são quirais. Mais especificamente quanto à quiralidade das funções de onda dos elétrons no grafeno, é conveniente e comum na literatura associar o grau de liberdade decorrente das duas subredes A e B ao pseudospin dos elétrons, com a subrede A sendo o estado de pseudospin  $|\uparrow\rangle$  e a subrede B o estado de pseudospin  $|\downarrow\rangle$ . Desta forma o grafeno

é dotado de degenerescência = 4, 2 relativo ao *valley* ou seja, devido à presença de 2 pontos inequivalentes na zona de Brillouin (K e K') e 2 relativo ao *spin*. Nota-se que o “comportamento relativístico” para o grafeno não emerge de uma consistência estrita com a relatividade especial, mas é decorrente simplesmente da simetria presente na rede hexagonal [32].

### 2.2.1 Bicamada de grafeno

No Capítulo 4 será mostrado um estudo envolvendo medidas elétricas em uma bicamada de grafeno, que consiste de duas folhas de grafeno empilhadas. Neste contexto, é útil apresentar suas propriedades básicas que guardam algumas semelhanças com a monocamada.

Grafenos de poucas camadas se comportam de forma diferente do grafite e cálculos de *tight binding* indicam que o limite entre 2D (grafeno) e 3D (grafite) é em torno de  $N = 11$  camadas, de modo que uma bicamada de grafeno é também um material único, com propriedades de uma estrutura bidimensional [24]. O empilhamento energeticamente mais favorável é denominado empilhamento do tipo AB está ilustrado na Fig.2.5 a). Os parâmetros de *overlap*  $\gamma_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) representam interações de átomos vizinhos, entre as camadas [33, 34].

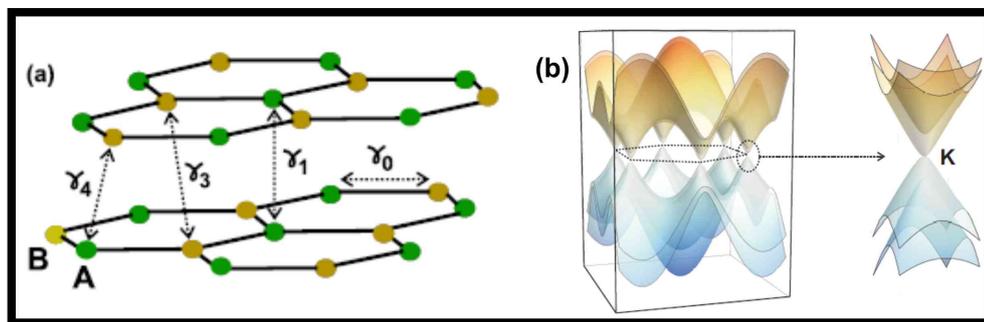


Figura 2.5: a) Estrutura atômica de uma bicamada de grafeno com empilhamento AB.  $\gamma_i$  representam os parâmetros de *overlap* utilizados nos cálculos de *tight binding* para cada par de átomos [33]. b) Estrutura eletrônica da bicamada com a primeira zona de Brillouin. À direita a dispersão parabólica próximo ao ponto K [34].

A bicamada de grafeno possui 4 átomos por célula unitária e cálculos de *tight binding* indicam que tal material é também um semiconductor de *gap* nulo, entretanto a dispersão eletrônica não é linear em torno do ponto K, apresentando desta vez uma dependência parabólica com  $k$  ( $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ ), onde  $m^*$  é a massa efetiva dos portadores, como indicado em b) [33, 34]. Ao invés de uma banda de valência e de condução como visto na monocamada, a bicamada apresenta duas bandas de valência e de condução, em que um par delas se toca nos pontos K e K' [34].

Desta forma, no limite de baixas energias o sistema de bandas pode ser descrito efetivamente por um modelo de duas bandas parabólicas que se tocam e onde localiza-se o nível de Fermi na ausência de dopagem.

## 2.3 Propriedades elétricas de grafeno e bicamadas

### 2.3.1 Grafeno: um gás de elétrons e buracos - comportamento ambipolar

Uma das propriedades mais interessantes apresentadas pelo material grafeno <sup>1</sup> e a primeira a ser medida é o seu comportamento ambipolar [17]. Tal propriedade pode ser observada na configuração de um transistor de efeito de campo Metal - Óxido - Semicondutor (MOSFET - *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*), semelhante aos produzidos para semicondutores comuns. A estrutura de uma grafeno-FET com *back gate* está ilustrada na Fig. 2.6 a).

Basicamente o grafeno é depositado sobre um substrato de Si altamente dopado, coberto com cerca de 300 nm de  $SiO_2$  e posteriormente são depositados contatos metálicos, que funcionam como fonte e dreno. Aplicando-se uma diferença de potencial contínua entre fonte e dreno é possível estabelecer uma corrente  $I_{SD}$  no grafeno que constitui o próprio canal de condução. Por sua vez, uma diferença de potencial aplicada entre o Si (*gate*) e um dos contatos metálicos originará um campo elétrico através do  $SiO_2$ . Esse campo elétrico tem o efeito de modular a corrente no canal, alterando portanto a posição do nível de Fermi no grafeno e consequentemente sua resistividade (condutividade). Em outras palavras o campo elétrico através do óxido provoca uma indução ou depleção de portadores no canal, analogamente ao funcionamento de um capacitor. Note que o contato de *gate* também pode ser depositado sobre o grafeno (configuração *top gate*), neste caso o dielétrico a ser usado poderá ser o próprio ar, um polímero, dentre outros, como indicado em b).

---

<sup>1</sup>Por grafeno leia-se uma monocamada de grafite. A forma bicamada será explicitada sempre que necessário. O motivo da nota deve-se ao fato de que alguns autores usam o mesmo termo *grafeno* para uma monocamada e “poucas camadas de grafeno”.

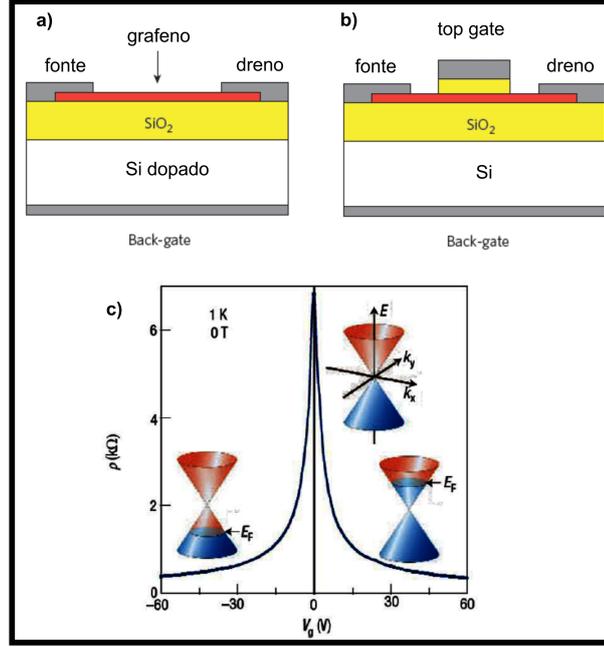


Figura 2.6: a) Configuração de uma monocamada de grafeno em uma estrutura de transistor de efeito de campo com *back-gate*. b) Análogo de a) para estrutura com *top-gate*. Adaptadas de [5]. c) Comportamento ambipolar para o grafeno. Os *insets* mostram o espectro cônico para baixas energias  $E(k)$ , indicando mudanças na posição do nível de Fermi para diferentes tensões de *gate* [17].

Em c) está ilustrado o comportamento da resistividade do grafeno **intrínseco** (sem dopagem por agentes externos - moléculas, etc.) em função da tensão de *gate* aplicada e ilustradas as posições do nível de Fermi para cada situação. Para  $V_G = 0$  V, a posição do nível de Fermi está entre a banda de valência e de condução e a resistividade do grafeno é máxima. Note que, exatamente no ponto de neutralidade de cargas, a densidade de estados do grafeno é nula e portanto a resistividade deveria ser infinita. Nesta região de baixa densidade de portadores, efeitos quânticos não capturados pela análise de *tight-binding* são relevantes e a resistividade do grafeno satura. Em termos da condutividade de folha  $\sigma_{\square}$  é encontrado que a condutividade mínima é da ordem do quantum de condutância:

$$\sigma_{\text{quantum}} = \frac{4e^2}{h} = \frac{1}{6.5k\Omega}, \quad (2.8)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $h$  a constante de Planck [14]. As origens do mínimo de condutividade serão discutidas mais detalhadamente na seção 2.4.

Se uma tensão de *gate* negativa é aplicada no Si, elétrons serão depletados do grafeno, de modo que o nível de Fermi é deslocado para baixo do CNP. Nessa configuração de banda quase cheia, o transporte é típico de buracos e nota-se o aumento da condutividade no material.

Analogamente, se uma tensão de *gate* positiva é aplicada no Si, elétrons serão “adicionados” ao grafeno, de modo que o nível de Fermi é deslocado para cima do CNP. Nessa configuração de banda pouco preenchida, o transporte é típico de elétrons e nota-se novamente o aumento da condutividade no material. Esse é o comportamento ambipolar do grafeno.

Para o caso de uma bicamada de grafeno, uma tensão de *gate* será capaz de alterar a posição da energia de Fermi  $E_F$  modulando sua condutividade analogamente ao que acontece para a monocamada. O mínimo de condutividade também é visto nestes materiais.

### 2.3.2 Densidade de estados $g(E)$ e de portadores $n$ no grafeno e bicamada de grafeno

Vimos que o efeito de campo através da aplicação de uma tensão de *gate* é capaz de alterar o tipo de portador no grafeno e em bicamadas de grafeno, assim como também a concentração de cargas/condutividade nos materiais. Esta subseção trata de como isso ocorre quantitativamente em função de  $V_G$  e é fundamental para prosseguirmos nossos estudos.

#### Cálculo de $E_F$ em função de $V_G$

A energia cinética de um gás de elétrons aumenta com o aumento da temperatura: alguns níveis de energia inicialmente ocupados a 0K estarão vazios e alguns anteriormente desocupados a 0K estarão cheios. A probabilidade de um orbital de energia  $E$  estar ocupado em um gás de elétrons ideal é dado pela função distribuição de Fermi-Dirac:

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

onde  $\mu$  é o potencial químico,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura [28]. Em  $T = 0K$   $\mu$  é igual à energia de Fermi  $E_F$  e todos os níveis de energia abaixo de  $E_F$  encontram-se ocupados por 1 elétron. Desta forma, é conveniente utilizar a função de Fermi-Dirac para computar o número total de elétrons  $N$  de um sistema, a partir da relação:

$$N = 4 \sum_E^{E_F} f[E(k)], \quad (2.10)$$

onde o fator 4 é proveniente das degenerescências de *spin e valley*.

O número de elétrons por unidade de área, definido como  $n$ , pode então ser dado por:

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} g(E)f(E)dE, \quad (2.11)$$

onde  $g(E)$  é conhecida como densidade de estados DOS (número de estados por unidade de área, por unidade de energia). Aplicando a equação 2.7 de dispersão de energia para a monocamada de grafeno junto às Eqs. 2.10 e 2.11, encontraremos que:

$$g(\epsilon)_{\text{monocamada}} = \frac{dn}{dE} = \frac{2E}{\pi\hbar^2v_F^2} \quad (2.12)$$

e conclui-se que a densidade de estados para uma monocamada é diretamente proporcional à energia  $E$ , como ilustrado na Fig. 2.7.

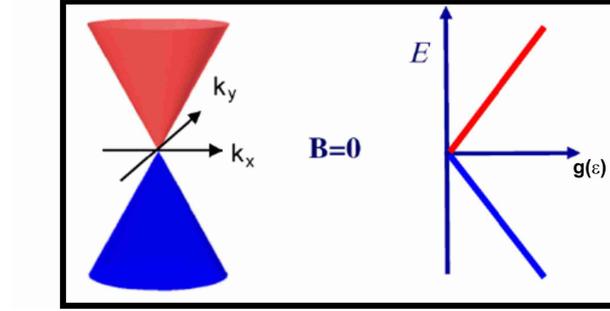


Figura 2.7: a) Dispersão de energia para o grafeno monocamada no regime de baixas energias, indicando simetria para elétrons (vermelho) e buracos (azul). A densidade de estados DOS  $g(E)$  é linear em energia e desaparece no ponto de neutralidade de cargas [30].

Já para a bicamada, que possui um espectro parabólico de energia ( $E = \frac{\hbar^2k^2}{2m^*}$ ), teremos que

$$g(\epsilon)_{\text{bicamada}} = \frac{dn}{dE} = \frac{2m^*}{\pi\hbar^2}, \quad (2.13)$$

em que  $m^*$  é a massa efetiva dos portadores. Note que a bicamada possui uma densidade de estados constante, típica de um gás de elétrons 2D.

Uma vez que  $g(E) = \frac{dn}{dE}$ , pode-se obter diretamente por integração  $\int_0^{E_F} g(E)dE$  a relação para a densidade de portadores  $n$  no grafeno e na bicamada em função de  $k_F$ , dadas por:

$$n = \frac{k_F^2}{\pi} \quad (2.14)$$

o que implica:

$$k_F = \sqrt{n\pi} \quad (2.15)$$

Escrevendo a energia de Fermi em função do  $k_F$  obtido na Eq. 2.15, chegamos finalmente que:

$$E_{F\text{monocamada}} = E(k_F) = \hbar v_F \sqrt{n\pi} \quad (2.16)$$

e

$$E_{F\text{bicamada}} = E(k_F) = \frac{\hbar^2 \pi n}{2m^*} \quad (2.17)$$

A densidade de cargas  $n$  injetada pela aplicação de uma tensão de *gate* pode ser encontrada utilizando-se as equações de um capacitor como simplificação para o sistema grafeno/*SiO*<sub>2</sub>/*Si*. A saber:

$$Q = nAe = CV, \quad (2.18)$$

onde  $Q$  é a carga total injetada no material,  $A$  é a área das placas (dada, em aproximação, pela área do canal de grafeno  $A = \omega L$  onde  $\omega$  é a sua largura e  $L$  seu comprimento),  $e$  é a carga do elétron,  $C$  a capacitância do sistema e  $V$  a tensão aplicada entre as placas do capacitor. Para a aproximação de um capacitor de placas paralelas:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}, \quad (2.19)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do *SiO*<sub>2</sub>, e  $d$  é a distância entre as placas, dada pela espessura do *SiO*<sub>2</sub> = 300 nm. Reorganizando as equações 2.18 e 2.19, chegaremos que:

$$n = \alpha V = \alpha(V_G - V_{\text{CNP}}), \quad (2.20)$$

onde  $\alpha = \sim 7,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$  e  $V_G - V_{\text{CNP}}$  representa a tensão efetiva no material, considerando os casos em que ele encontra-se inicialmente extrinsecamente dopado ( $V_{\text{CNP}} \neq 0$ ).

Desta forma, a relação entre a energia do último estado ocupado  $E_F$  e a tensão de *gate* para

o caso  $V_{\text{CNP}} = 0$  é dada por:

$$E_{F\text{monocamada}} = \hbar v_F \sqrt{n\pi} = \hbar v_F \sqrt{\pi\alpha|V_G|} \quad (2.21)$$

e

$$E_{F\text{bicamada}} = \frac{\hbar^2 \pi n}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \pi}{2m^*} \alpha |V_G| \quad (2.22)$$

Estas equações explicitam o fato de que através da aplicação de um campo elétrico externo é possível variar a posição do nível de Fermi no grafeno e na bicamada, alcançando os regimes de transporte por elétrons ou buracos.

### 2.3.3 Mobilidade de efeito de campo no grafeno

Outra importante propriedade eletrônica de um dispositivo pode ser obtida através da curva de  $I_{SD}$  (em outras palavras a condutividade  $\sigma$ ) *vs.*  $V_G$ : a mobilidade de efeito de campo eletrônica. A mobilidade eletrônica  $\mu$  obtida através desta medida é conhecida como *field-effect mobility* e nos dá uma idéia da qualidade do dispositivo fabricado, uma vez que quanto mais impurezas um dispositivo apresenta, menor a sua mobilidade eletrônica [14, 24].

A mobilidade é definida como a relação entre a condutividade e a já definida dopagem eletrostática  $n$ , a saber <sup>2</sup>:

$$\sigma_{\square}(V - V_{\text{CNP}}) = n(V - V_{\text{CNP}})e\mu \quad (2.23)$$

onde  $\sigma_{\square}$  é a condutividade de folha e  $e$  a carga do elétron. A mobilidade eletrônica de efeito de campo para qualquer dopagem em um transistor feito de grafeno pode ser encontrada usando-se a variação diferencial da condutividade [14, 35]:

$$\mu = \frac{L}{w \cdot V_{SD} \cdot C_g} \left( \frac{dI_{SD}}{dV_{gate}} \right), \quad (2.24)$$

onde  $L$  é a distância entre a fonte e o dreno,  $w$  é a largura da folha de grafeno,  $V_{SD}$  é a diferença de potencial entre fonte e dreno,  $C_g$  é a capacitância por unidade de área para o capacitor MOS

---

<sup>2</sup>os casos em que  $V_{\text{CNP}}$  é diferente de zero correspondem aos casos de dopagem extrínseca e serão definidos na próxima seção. Note que  $\sigma$  e  $n$  estão escritas como **função** de  $V - V_{\text{CNP}}$ .

(Metal- Óxido- Semicondutor),  $I_{SD}$  é a corrente entre fonte e dreno e  $V_{gate}$  a tensão de *gate*. A derivada  $\left(\frac{dI_{SD}}{dV_{gate}}\right)$  é feita na região de resposta linear da curva  $I_{SD} \times V_G$ , de modo que  $\mu$  é independente da concentração de portadores  $n$  ou em outras palavras independente de  $V_G$ , como indicado na Fig. 2.8 [98].

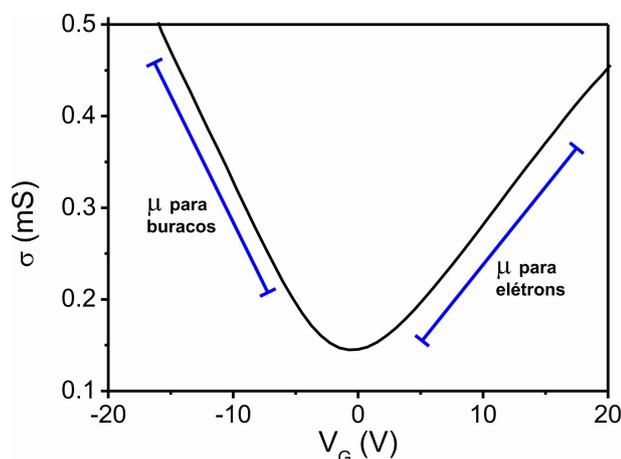


Figura 2.8: Curva de condutividade  $\sigma$  em função da tensão de *gate*  $V_G$  aplicada em um dispositivo FET de monocamada de grafeno. As mobilidades dos portadores podem ser calculadas nas regiões lineares das curvas e portanto são independentes da concentração de portadores  $n$  [98].

Para um dispositivo fabricado sobre  $Si/SiO_2$  com 300 nm de óxido, temos que  $C_g = 1.15 \times 10^{-4} \text{ F/m}^2$  [24].

Para dispositivos de grafeno esfoliado (monocamada e bicamada) fabricados sobre  $Si/SiO_2$  os valores típicos de  $\mu$  variam entre 400 e 20000  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  à temperatura ambiente e no caso de grafenos suspensos a mobilidade pode alcançar valores muito elevados, da ordem de 200000  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  [25, 37].

### 2.3.4 Dopagem extrínseca do grafeno

Nas seções anteriores foi possível entender como uma tensão de *gate* aplicada ao FET é capaz de introduzir/retirar elétrons do grafeno. A este processo denominamos **dopagem eletrostática** do material. Para o ponto de neutralidade de cargas em  $V_{CNP} = 0$  podemos então definir que para  $V_G > 0$  e  $V_G < 0$  temos respectivamente uma dopagem **eletrostática** tipo-n e tipo-p, em que os portadores majoritários são elétrons e buracos, respectivamente.

É importante também definir a dopagem extrínseca do grafeno, podendo ser causada por diversos fatores externos, intencionais ou não. Uma dopagem não intencional muito comum em dispositivos de grafeno ocorre quando expostos por longo tempo ao ambiente ou devido à

contaminação por resiste decorrente de processos de litografia. É conhecido que o efeito global da presença de moléculas de água, oxigênio e contaminantes orgânicos é a retirada de elétrons do grafeno, deslocando o ponto de neutralidade de cargas para valores positivos de  $V_G$ , como mostrado na Fig.2.9 a) [38, 39].

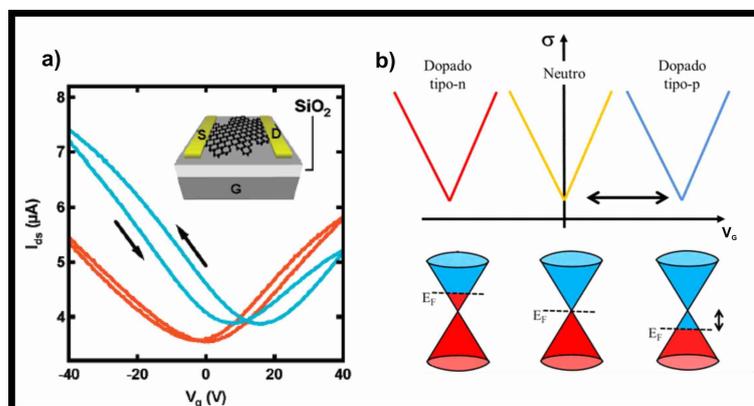


Figura 2.9: a) Efeito da exposição ao ar (curva azul) de um FET de grafeno sobre  $SiO_2$  após o condicionamento em vácuo e à 400K (curva laranja) - retirada de [38]. b) Diagrama representativo da curva da Condutividade x Tensão de *gate* para um dispositivo de grafeno nos casos não dopado (amarelo), inicialmente dopado tipo-p (azul) e inicialmente dopado tipo-n (vermelho). Os cones de Dirac ilustram a influência da dopagem no grafeno, com as respectivas posições do nível de Fermi. A cor vermelha (azul) nos cones representa os elétrons (buracos) - adaptada de [98].

A curva em laranja, retirada do trabalho de Levesque e colaboradores [38], corresponde basicamente à medida da condutividade em função da tensão de *gate* aplicada para um FET de grafeno sobre  $SiO_2$  em vácuo e após ser submetido a um aquecimento à 400K durante 4h. Nota-se que o ponto de neutralidade de cargas está muito próximo de zero, indicando a ausência de dopagem no material. A curva em azul mostra o comportamento do mesmo dispositivo após ser exposto ao ar durante 30 min. Desta vez o ponto de Dirac foi deslocado para  $\sim +14$  V, indicando uma densidade de carga transferida de  $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . A histerese observada em ambas as curvas pode ser explicada pelo trapeamento de cargas no substrato durante a varredura de tensão de *gate*.

A explicação para o deslocamento pode ser visto pela análise dos cones de Dirac representados em b). Para o grafeno neutro, o nível de Fermi está localizado entre a banda de valência e condução de modo que em uma varredura da tensão de *gate* a condutividade apresenta seu mínimo em  $V_G = 0$  (curva amarela). Quando algum agente externo é capaz de remover elétrons do grafeno, o nível de Fermi é deslocado para baixo (3º cone) e então deve-se aplicar uma tensão positiva no contato de *gate* para que o grafeno receba elétrons e alcance o ponto de neutrali-

dade de cargas. Desta forma dizemos que ele estava dopado tipo-p. A mesma análise pode ser feita quando algum agente externo introduz elétrons no grafeno, dopando-o tipo -n: o nível de Fermi sobe (1º cone) e então deve-se aplicar uma tensão negativa no contato de *gate* para que o grafeno perca elétrons e alcance o ponto de neutralidade de cargas. A análise descrita acima também se aplica para a bicamada de grafeno, substituindo porém a dispersão de energia linear por uma parabólica.

Finalmente segue que se há dopagem extrínseca no grafeno (e bicamadas), a dopagem eletrostática tipo-n será dada pela condição  $V_G - V_{\text{CNP}} > 0$  e a condição de dopagem tipo-p será dada por  $V_G - V_{\text{CNP}} < 0$ .

Dopagem extrínseca intencional é também uma ferramenta muito interessante para estudos que envolvem mecanismos de espalhamento de cargas em grafeno e multicamadas de grafeno. Faremos uso deste recurso no Capítulo 4, expondo uma bicamada à atmosfera de oxigênio. A maneira como o ambiente dopa estes materiais, alterando a posição do nível de Fermi em diferentes situações, pode portanto ser avaliada a partir dessas simples medidas elétricas utilizando a configuração de FET. Tais medidas foram uma ferramenta primordial em praticamente todos os trabalhos desta tese.

## 2.4 O mínimo de condutividade finito: o desafio de acessar o Ponto de Dirac

Uma intrigante propriedade relacionada ao espectro de energia do grafeno é o seu comportamento no limite de  $n = 0$ . Tal espectro implica em uma concentração nula de ambos os portadores na proximidade de  $E=0$ , sugerindo uma condutividade nula (resistividade divergente) para  $T = 0K$  e  $V_G = 0$  [17, 40]. A este ponto específico, em que a densidade de portadores deveria ser nula, denominaremos Ponto de Dirac. Note portanto que apenas neste limite, teremos  $\text{CNP}=\text{Ponto de Dirac}$ . Entretanto, experimentos com diferentes dispositivos baseados em grafeno apontaram valores de condutividade mínima da ordem de  $\sigma_{\square\min} = \frac{1}{6.5K\Omega}$  [40]. Dado o fator 4 de degenerescência do grafeno (2 de *valley* e 2 de spin) é fácil associar  $\sigma_{\square\min}$  a  $\frac{4e^2}{h}$ , onde  $\frac{e^2}{h}$  é o *quantum* de condutividade.

Teorias mostram a existência de uma condutividade quântica mínima como uma propriedade intrínseca de sistema eletrônicos descritos pela equação de Dirac [40]. Isso ocorre devido ao fato

de que, na presença de desordem, efeitos de localização são fortemente suprimidos, resultando em uma condutividade mínima da ordem de  $e^2/h$  para cada tipo de portador [40]. Entretanto, essa quantização não possui um valor unânime e muitos trabalhos teóricos sugerem o valor de  $\sigma_{min} = 4e^2/h\pi$  como o mais adequado e denominam-o como o mínimo de condutividade universal para o grafeno [40, 41, 42].

Do ponto de vista experimental, os dispositivos mostram que a condutividade realmente nunca se anula na região de transição entre o transporte de buracos e elétrons, mas que os valores encontrados para o seu mínimo estão longe de ser um valor universal. Desta forma, a fim de entender este fenômeno de transporte em grafeno no regime de baixa energia, inúmeros estudos envolvendo mecanismos de espalhamento de portadores de carga no material começaram a emergir [43, 44, 45]. A Fig. 2.10 mostra dados de mobilidade e condutividade mínima para diversos dispositivos com diferentes níveis de desordem, medida pelos grupos de Manchester (esquerda) [17] e Columbia (direita) [43].

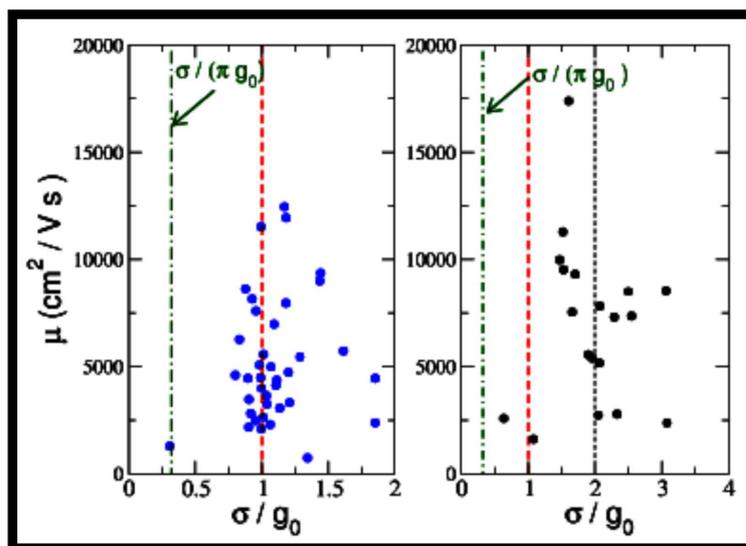


Figura 2.10: A condutividade do grafeno no ponto de neutralidade. À esquerda, dados do grupo de Manchester [17] e à direita dados do grupo de Columbia [43] mostram o mínimo de condutividade como uma função da mobilidade dos dispositivos. A mobilidade, que dá uma medida da desordem presente no sistema, é definida como  $\mu = \frac{\sigma(E_F)}{en}$  onde  $n$  é a densidade de elétrons. A constante  $g_0$  corresponde à  $2x$  o valor do quantum de condutividade -  $2\frac{e^2}{h}$ . A linha verde pontilhada representa o valor de  $\sigma_{min} = 4e^2/h\pi$ , como previsto teoricamente [42].

Foi visto que a condutividade aumenta monotonicamente à medida em que a densidade de carga  $|n|$  aumenta, entretanto a definição do seu mínimo em torno de  $n = 0$  varia drasticamente de amostra para amostra - não apenas quanto ao valor, mas também quanto à forma. Tan *et*

*al.* reportaram grande número de dados para grafenos sobre  $SiO_2$  com grande variação de comportamento, embora preparados da mesma maneira. Os autores notaram uma correlação entre amostras de baixa mobilidade, região de mínimo de condutividade bastante largo e mínimo de condutividade geralmente deslocado de  $V_G = 0$  V. O comportamento para amostras de alta qualidade mostrou-se bastante diferente [43].

Estas discrepâncias entre amostras trouxeram à tona o fato de que, na ausência de desordem, o ponto de mínimo de condutividade seria correspondente ao ponto de Dirac, mas na presença de desordem (impurezas de todos os tipos) eles são ligeiramente diferentes. Esta diferença passou a ser atribuída sobretudo às impurezas carregadas localizadas no substrato [43, 44].

### 2.4.1 A formação dos *puddles*

Dispositivos reais estão sempre sujeitos à desordem, tamanho finito e outros fatores limitantes de qualidade e homogeneidade tais como rugosidade, *strain* na folha, dobras etc. Por essas razões, as variações locais do potencial químico não permitem que o ponto de Dirac seja unívoca e uniformemente alcançado sobre a área inteira de um dispositivo. Estes fatores são ainda mais críticos dependendo do tipo de substrato utilizado [30, 45].

O insucesso em se alcançar o ponto de Dirac foi entendido mais tarde, utilizando-se técnicas de Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM) em grafenos depositados sobre  $SiO_2$  através de pontas locais sensíveis e Microscopia por transistor de um único elétron [30, 46]. A técnica de espectroscopia de Varredura por tunelamento (STS) é capaz não apenas de obter imagens topográficas de alta resolução de uma amostra, mas também é capaz de obter um mapa da densidade de estados local. Basicamente, uma ponta de metal S é movida ao longo de uma amostra A sem contato mecânico e é aplicada uma tensão V entre S-A, gerando uma corrente de tunelamento I. Com a altura da ponta fixa, a corrente de tunelamento pode ser medida em função da energia do elétron, variando-se a tensão S-A. A grandeza  $\frac{dI}{dV}$  em função da posição da ponta na amostra dará informações sobre a densidade de estados local (DOS) do sistema [47].

É bem conhecido que substratos isolantes como  $SiO_2$  acomodam impurezas carregadas distribuídas aleatoriamente na superfície, de modo que o grafeno depositado sobre o substrato estará sujeito a um processo de *gate* espacialmente aleatório e a energia do ponto de Dirac (relativa ao nível de Fermi) apresentará flutuações aleatórias, como indicado na Fig.2.11 b).

Em outras palavras, a existência inerente de impurezas ionizadas localizadas no substrato é capaz de modificar o potencial eletrostático no grafeno, levando a deslocamentos locais do nível de Fermi ao longo de toda a amostra e culminando na geração de ilhas de elétrons e buracos (denominados *puddles*) no regime de baixa densidade de cargas.

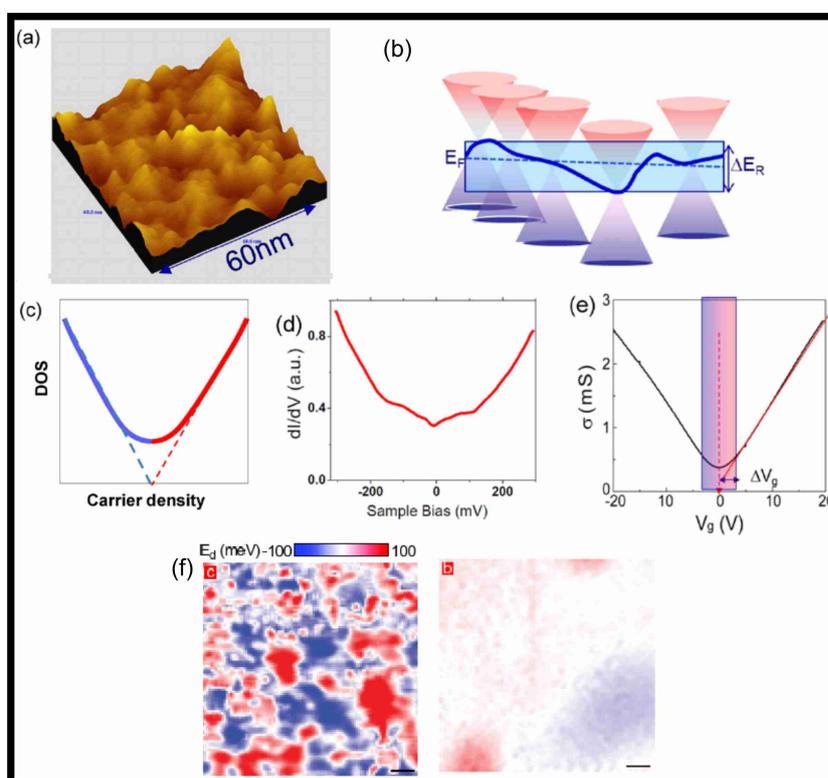


Figura 2.11: Efeito do substrato nas propriedades eletrônicas do grafeno. a) Mapa de DOS do grafeno sobre  $SiO_2$  mostra presença de potenciais aleatórios na amostra. b) Flutuação espacial do ponto de Dirac e formação dos *puddles* gera uma indefinição  $\Delta E_R$  da energia de Dirac da ordem de 100 meV para grafeno em  $SiO_2$ . c) *Puddles* de elétrons e buracos introduzem estados na DOS que levam a um alargamento do ponto de Dirac. d) Alargamento do ponto de Dirac ressaltado por medidas STS. e) Curva de condutividade *versus* tensão de *gate* mostra saturação devido à formação dos *puddles*. f) Energia do ponto de Dirac em função da posição para grafeno sobre  $SiO_2$  (esquerda) e hBN nitreto de boro (direita). As regiões em vermelho e azul correspondem respectivamente aos *puddles* de elétrons e buracos [30, 47].

Tais impurezas também podem ser originadas da transferência de cargas proveniente de resíduos de cola ou outros orgânicos próximos ao grafeno.

As técnicas de STM e STS são portanto ferramentas extremamente úteis para explorar esses tipos de variações locais na densidade de estados da amostra. O procedimento experimental mais detalhado consiste em se obter curvas de espectroscopia  $\frac{dI}{dV}$ , como a indicada na Fig.2.11 d). A curva é aproximadamente linear em energia (a energia está relacionada à tensão na ponta) com seu mínimo indicando a energia do ponto de Dirac  $E_d$ . A variação espacial na medida de

$E_d$  reflete o perfil espacial das inhomogeneidades de cargas no grafeno, gerando regiões tipo n e tipo p no grafeno como indicado em f) [47, 48]. O mapa  $E_d(x, y)$  pode ser também convertido em um mapa de densidade de carga  $n(x, y)$ .

Aplicando-se uma tensão de *gate* na amostra, uma densidade de cargas será induzida e a identificação da energia de Dirac poderá ser feita localmente da mesma forma, variando-se a tensão na ponta. Os *puddles* preenchem a densidade de estados DOS próximo ao ponto de Dirac (Fig.2.11-c), tornando-se impossível a tarefa de atingir a condição de densidade de carga nula neste ponto para qualquer tensão de *gate* aplicada, como indicado em e). Tipicamente para grafeno depositado em  $SiO_2$ , os potenciais aleatórios causam uma “indefinição” na energia de Dirac  $\Delta E_R$  da ordem de 30 – 100 meV, correspondendo a uma densidade de carga total mínima nas amostras da ordem de  $\delta n \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [48, 30]. Note que quando a energia de Fermi está dentro da região de  $\Delta E_R$ , uma tensão de *gate* transformará elétrons em buracos e vice versa, mantendo a densidade de carga total praticamente constante. Como resultado, perto do ponto de Dirac global,  $V_G$  não afeta a densidade de cargas significativamente, o que pode ser diretamente visto por *plateaus* ou achatamentos nas curvas de condutividade em função de  $V_G$ , como ilustrado em e) [30].

A pergunta que segue é “O quão próximo pode-se aproximar do ponto de Dirac no grafeno experimentalmente?”. Alguns trabalhos tentam esclarecer esta questão melhorando consideravelmente a qualidade das amostras, depositando o grafeno sobre substrato de nitreto de boro atômicamente plano (como indicado na Fig. 2.11 - f) [47] ou utilizando-o em uma configuração suspensa [45]. Para ambos os trabalhos foram encontrados flutuações da densidade de cargas da ordem de  $\delta n \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$  e  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  respectivamente. Neste último caso a “indefinição” na energia de Dirac  $\Delta E_R$  foi obtida na ordem de 1 meV.

## 2.5 Nanoestruturas de grafeno

Um dos problemas muito estudados sobre a física do grafeno é a formação de estreitamentos nanométricos neste material, confinando-o. Desta forma é possível alterar suas propriedades eletrônicas e efeitos de borda interessantes também podem ser observados. No capítulo 5 desta tese serão descritos dois diferentes métodos para a produção de nanocanais (nanofitas e *nanoconstrictions*) em grafeno e multicamadas de grafeno. O aparecimento de dobras nestas

estruturas confinadas também é observado e será descrito.

Nas próximas seções serão revisados conceitos básicos de confinamento quântico e cristalografia do grafeno, importantes para o entendimento geral dos resultados obtidos nesta tese.

### 2.5.1 Confinamento do grafeno

Desde 2004, transistores de efeito de campo têm sido fabricados com grafeno. Como já mencionado anteriormente, o transistor de efeito de campo atua abrindo e fechando um canal de condução de forma análoga à uma válvula, ligando-o e desligando-o. Entretanto, existe um sério problema em relação aos dispositivos baseados em grafeno: a baixa razão entre as correntes no estado ligado e desligado, denominada razão  $I_{on}/I_{off}$ . Já sabemos que a condutividade do grafeno apresenta um mínimo em  $V_G = 0$  (no caso de ausência de dopagem), mas ainda assim é essencialmente impossível desligar um FET de grafeno à qualquer temperatura, devido às flutuações térmicas mais do que suficientes para produzir grande população de portadores na banda de condução do material. Além disso já vimos que há a formação de ilhas de elétrons e buracos responsáveis por um mínimo de condutividade finito inerente a esses materiais. Esta alta corrente, mesmo no regime de condutividade mínima, produz razões  $I_{on}/I_{off}$  que são tipicamente da ordem de 1 ou 2, insuficientes para a implementação desses dispositivos em circuitos comuns atuais [49].

Para que seja possível impedir a corrente de condução de um canal de grafeno, é necessário que o material tenha regiões de energia onde a densidade de estados seja nula, ou seja, um *gap* de energia. Como dito anteriormente, o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo e desta forma é preciso um método para criá-lo. Uma possível maneira é confinando as dimensões do grafeno em ao menos uma direção, produzindo nanofitas.

### 2.5.2 *Gap* por confinamento do grafeno

Quando elétrons em um material estão fisicamente confinados de modo a não poderem se mover no espaço 3D, mas somente em 2, 1 ou 0D (pontos quânticos), um sistema de baixas dimensões é criado (confinamento quântico). Com as condições de contorno impostas, há uma discretização dos níveis de energia permitidos aos elétrons. O caso extremo, para um sistema constituído de uma única molécula (0D) está ilustrado na Fig. 2.12 [50]. Os níveis eletrônicos

dos eletrodos estão populados até o potencial químico (nível de Fermi) de cada eletrodo:  $\mu_S$  para a fonte (*source*) e  $\mu_D$  para o dreno (*drain*).

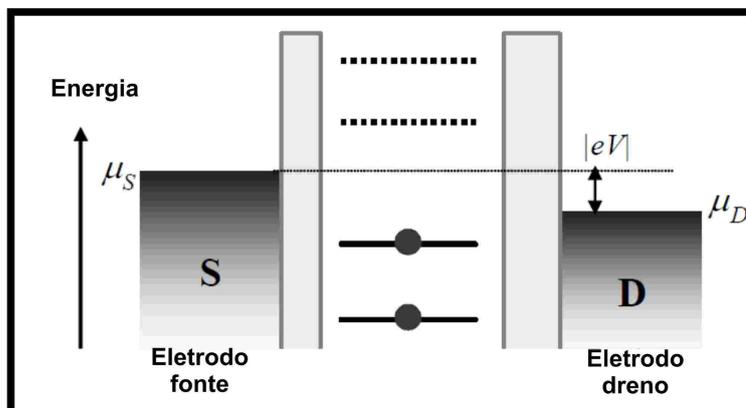


Figura 2.12: Esquema de energia para uma única molécula entre dois eletrodos macroscópicos. Os níveis eletrônicos são representados por linhas discretas. Os níveis eletrônicos cujas energias estão abaixo dos potenciais químicos ( $\mu_S$  e  $\mu_D$ ) são ocupados por um elétron (ponto preto) [50].

Os eletrodos estão conectados a um circuito externo que controla a diferença entre  $\mu_S$  e  $\mu_D$  usando uma tensão  $V$ . A relação entre elas é  $\mu_S - \mu_D = eV$ , onde  $e$  é a carga do elétron. Para refletir a natureza quântica da estrutura eletrônica, representamos os estados acessíveis do material por linhas discretas. Todos os estados abaixo de  $\mu_S$  e  $\mu_D$  estão ocupados, enquanto que todos os estados acima de  $\mu_S$  e  $\mu_D$  estão vazios. Quando a interface entre os eletrodos e o material for representada por barreiras finas, o transporte se dará através de tunelamento entre os materiais. Caso as barreiras sejam desprezadas estaremos no regime de transporte balístico.

Uma corrente elétrica irá fluir quando um elétron sair de um eletrodo e alcançar o outro, através de algum estado disponível entre  $\mu_S$  e  $\mu_D$  ( $I_{on}$ ). Por outro lado, quando não há estados disponíveis entre  $\mu_S$  e  $\mu_D$ , a corrente será bloqueada ( $I_{off}$ ) [50]. A supressão da corrente para um regime de tensões  $V$  em uma medida da condutância de dispositivos confinados como esse, refletirá portanto a existência de um *gap* de energia no material, possibilitando-o funcionar como uma válvula eletrônica com importantes aplicações na indústria de dispositivos eletrônicos.

A dependência do *gap* de energia gerado em nanofitas de grafeno com a largura das mesmas, foi obtida experimentalmente por diversos grupos [51, 52, 53]. A Fig. 2.13 corresponde aos resultados obtidos por X. Li e coautores [51]. Em todos os trabalhos é observada uma dependência inversamente proporcional para  $E_g$  em relação à largura  $W$  da fita. Os *gaps* de energia produzidos chegam a 500 mV [51].

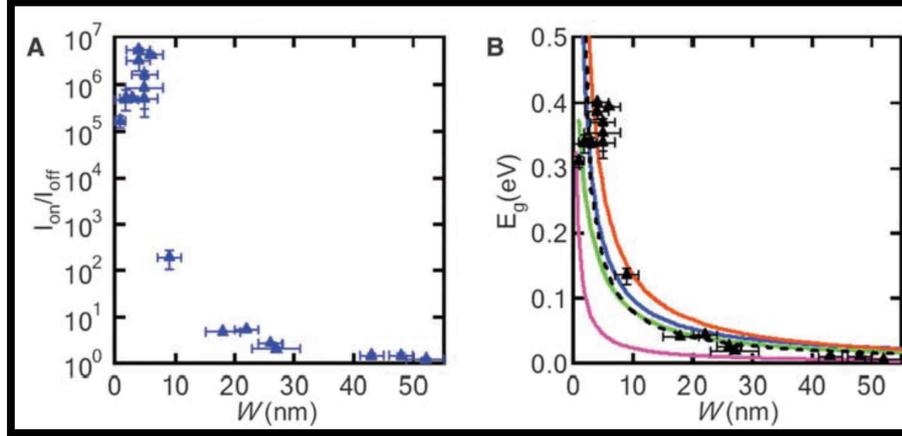


Figura 2.13: a) Razões  $I_{on}/I_{off}$  (sob  $V_{SD} = 0.5$  V) para diversas larguras  $W$  de nanofitas de grafeno obtidas experimentalmente pelo método de esfoliação química. b) *Gaps* de energia  $E_g$  extraídos de dados experimentais (pontos pretos) para várias larguras de nanofitas de grafeno. A linha preta pontilhada corresponde ao ajuste para os dados experimentais a partir da relação empírica  $E_g = 0.8/W$  (nm) [51].

## 2.6 Cristalografia do grafeno

### 2.6.1 Principais tipos de bordas no grafeno

Como mencionado nas seções anteriores, uma das aplicações mais discutidas para o grafeno na eletrônica é o seu potencial uso em transistores de efeito de campo. Para tanto, um *gap* de energia é exigido. Neste contexto, nanofitas de grafeno extremamente finas (com largura menor do que 20 nm) podem produzir tais *gaps* que por sua vez são dependentes da largura da fita (ver Fig. 2.13) e da orientação cristalográfica das bordas. Infelizmente, os métodos convencionais de produção de nanofitas geram bordas desordenadas, fazendo com que o *gap* de energia seja mal definido e resultando em uma pequena mobilidade para os portadores de carga ( $\sim 200$  cm<sup>2</sup>/V.s) [5, 54, 55].

Neste contexto abre-se uma grande janela, com inúmeros problemas a serem investigados a respeito das bordas do grafeno: influência nos mecanismos de transporte, propriedades magnéticas e spintrônica, funcionalização, análise química, análise estrutural e presença de defeitos, técnicas de produção de bordas mais ou menos ordenadas, técnicas de reconstrução das mesmas, dobras, etc. Especialmente, podemos citar que estudos para obtenção de bordas atômicamente perfeitas em nanofitas de grafeno com largura controlada têm sido um dos maiores desafios para a aplicação do grafeno em dispositivos eletrônicos e nosso objetivo é dar uma contribuição

experimental neste aspecto. As características de nanocanais produzidos utilizando-se duas diferentes técnicas podem ser vistas no capítulo 5.

Há dois tipos de bordas puras em nanofitas de grafeno: *zigzag* e *armchair*, definidas pela orientação dos hexágonos relativa ao comprimento da fita, como indicado na Fig. 2.14.

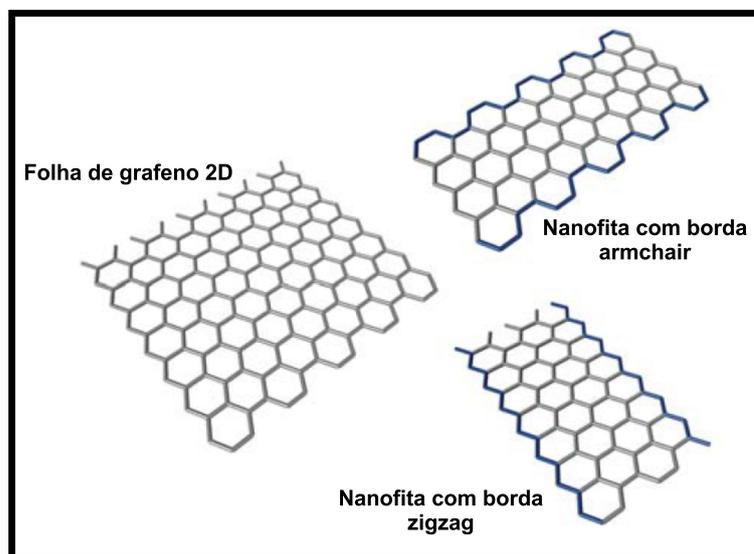


Figura 2.14: Bordas *armchair* e *zigzag* em nanofitas de grafeno. A estrutura da borda e o número de linhas de átomos de carbono perpendiculares ao eixo da fita determinam suas propriedades, inclusive eletrônicas [54].

Têm-se observado que bordas *armchair* e *zigzag* apresentam-se dominantes em relação às bordas mistas após aquecimento Joule (por *mistas* leia-se bordas que constituem uma combinação das direções acima descritas). Neste contexto, o aquecimento das amostras por corrente ou por feixe eletrônico é um procedimento adotado para reconstrução de bordas [56].

Cada átomo de carbono da borda *zigzag* possui um elétron desemparelhado que é ativo para se combinar com outros reagentes, de modo a tornar esse tipo de borda bastante reativa. Por sua vez, os átomos de carbono da borda *armchair* são mais estáveis em termos de reatividade química [54].

### **Gap de energia em nanofitas de grafeno**

Cálculos teóricos apontam que nanofitas de carbono em configuração *armchair* ou *zigzag* (passivadas com hidrogênio) possuem ambas um *gap* direto de energia não nulo que diminui com a largura da fita e cujas origens variam dependendo do tipo de borda [57].

As denominadas *zigzag* possuem estados localizados de borda, aumentando a densidade local de estados próximo à energia de Fermi e implicando em possível magnetização das bordas [54, 57]. Incluindo os graus de liberdade de *spin* nos cálculos, foi determinado que o estado fundamental de nanofitas *zigzag* é um isolante magnético, com polarização anti-paralela de *spin* em bordas opostas. O *gap* de energia neste caso origina-se portanto de potenciais de subrede resultantes do ordenamento magnético. Em outras palavras, os estados de *spin* opostos em bordas opostas ocupam diferentes subredes, gerando uma quebra na simetria do potencial. As bordas *zigzag* constituem o análogo magnético da folha de nitreto de boro (BN), cuja origem do *gap* advém da diferença de potencial iônico entre átomos de boro e nitrogênio localizados em diferentes subredes [57]. Já para as bordas *armchair*, os fatores determinantes para o aparecimento do *gap* são o confinamento quântico e os efeitos de borda decorrentes de diferenças energéticas entre as ligações  $\sigma$  do meio da fita e das extremidades (entre C e H) [57].

Dessa forma, diferentes tipos de funcionalização de bordas e adsorção de moléculas, aplicação de campos elétricos e magnéticos e método de controle do tamanho das fitas serão variáveis interessantes nas propriedades gerais das nanofitas [54]. Portanto, nanofitas de grafeno com bordas perfeitas representam elementos extremamente interessantes para a fabricação de dispositivos eletrônicos: são semicondutoras, com *gap* de energia satisfatório para aplicações eletrônicas (da ordem de 500 meV), estáveis em escala nanométrica (o que garante uma vantagem na corrida miniaturista da indústria eletrônica), com mobilidade de portadores comparável a outros semicondutores como o Si e capazes de suportar uma densidade de corrente superior até mesmo ao metal cobre. O cenário atual de pesquisa na área nos mostra que mais trabalho é necessário para que todas essas vantagens saiam da condição de potencialidade e se transformem em realidade. Infelizmente, o que observa-se é que a obtenção de uma regularidade espacial das bordas é muito difícil de ser alcançada e mesmo o estado da arte de técnicas de corrosão de bordas tem sido insuficiente para evitar a rugosidade das mesmas [58].

Evidências diretas de desordem na borda têm sido observadas em inúmeras amostras, independentemente da técnica utilizada para produzi-las. As características básicas são uma alternância e mistura de bordas *zigzag* e *armchair*, protusões e estruturas defeituosas mais complexas, como visto na figura a seguir [59, 60]:

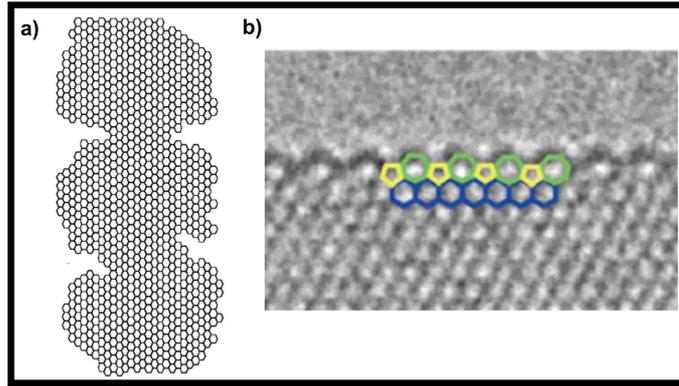


Figura 2.15: Nanofitas com bordas desordenadas. a) A borda é uma combinação das bordas *armchair* e *zigzag* [59]. b) As bordas apresentam defeitos estruturais [60].

Estudos já demonstraram que irregularidades mínimas na geometria de estruturas confinadas podem levar à localização de cargas em pequenas ilhas (*quantum dots*), ocasionando a supressão da condutância devido ao *Coulomb blockade* [61, 62]: devido ao tamanho reduzido do material, a interação Coulombiana entre cargas torna-se relevante e, para que um elétron possa tunelar de uma ilha a outra, terá que sobrepor a repulsão Coulombiana dos elétrons já presentes na região. Em particular, a formação dessas barreiras de tunelamento e espalhamentos de carga adicionais devido à desordem, são responsáveis pela redução da razão entre as correntes no estado ligado e desligado de um transistor de nanofita de grafeno e pela redução das mobilidades dos portadores, degradando a performance do dispositivo.

## 2.6.2 Identificação das bordas

As bordas do grafeno têm sido investigadas por uma variedade de técnicas de caracterização, dentre elas podemos citar a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) que inclui TEM de alta resolução, TEM aliada à Microscopia Eletrônica de Varredura (STEM) e difração de elétrons. Juntas, essas técnicas permitem investigar a estrutura do material nas escalas de microns a angstroms, tornando possíveis estudos das propriedades estruturais do grafeno, desde seus grãos a defeitos atômicos em sua rede [60].

Tanto em TEM como em STEM um feixe de elétrons de alta energia é bombardeado sobre a amostra. Em TEM, o feixe ilumina a área de interesse de maneira geral e os elétrons transmitidos formam uma imagem em alguma janela ou dispositivo CCD. Por sua vez, em STEM, o feixe é focalizado em um ponto na escala de angstroms e então varrido sobre a amos-

tra, formando a imagem [60]. Como mostrado na Fig. 2.16 a-c, ambas TEM e STEM formam imagens reais da folha de grafeno, definindo sua estrutura atômica. Embora as técnicas não sejam completamente equivalentes, em muitos casos elas fornecem informações similares e geralmente são mencionadas como (S)TEM. Nota-se que é possível caracterizar as bordas do grafeno diretamente a partir das imagens obtidas.

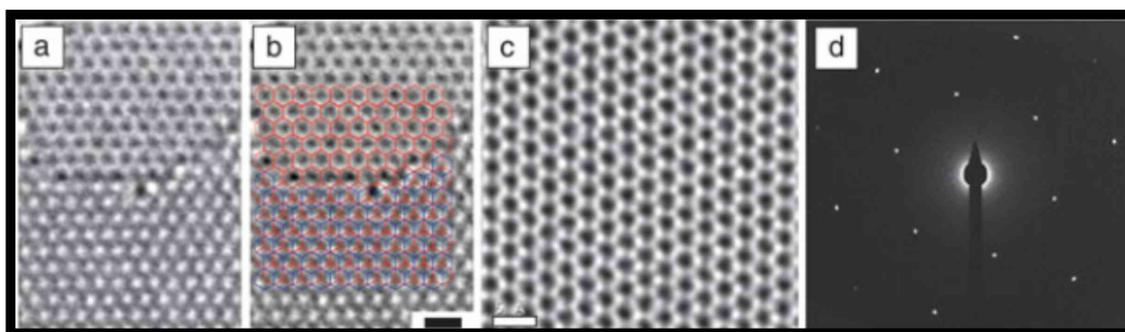


Figura 2.16: Microscopia Eletrônica de Transmissão para imageamento do grafeno. (a-b) TEM de alta resolução para uma amostra de grafeno (alto) e uma bicamada de grafeno (baixo). Barra de escala de 5 Å. c) Imagem de STEM de alta resolução para uma monocamada de grafeno. Barra de escala de 5 Å. d) Padrão da difração de elétrons de uma área selecionada para um único grão de grafeno [60].

As técnicas de (S)TEM para imageamento do espaço real são frequentemente usadas em conjunto com técnicas de difração para inspeção do espaço recíproco do grafeno, tais como difração de elétrons de área selecionada. Um exemplo é dado em d) na Fig. 2.16. Para entendermos melhor o tipo de padrão apresentado, que também será utilizado no capítulo 5 para descrição de cortes em grafeno por ablação por *laser*, é conveniente avaliarmos a rede real do grafeno e suas simetrias, como indicadas na Fig. 2.17 a).

As retas paralelas em vermelho indicam uma família de planos separados por uma distância  $d$ . A essa família de planos, associamos um vetor perpendicular  $\mathbf{G}$  da rede recíproca e cujo módulo vale  $1/d$ . Tal vetor indicará um ponto no padrão de difração como indicado pela seta vermelha em b) (a representação está fora de escala). Devido à simetria de rotação de  $60^\circ$  presente na rede teremos um total de 6 pontos, como indicado no padrão hexagonal interno em b). Sobre esse padrão interno de pontos podemos dizer: devido às propriedades acima descritas ele reflete a exata orientação da rede cristalina do grafeno e além disso esses vetores correspondem às direções de borda *armchair* do grafeno (como ilustrado em vermelho e azul na parte superior da figura).

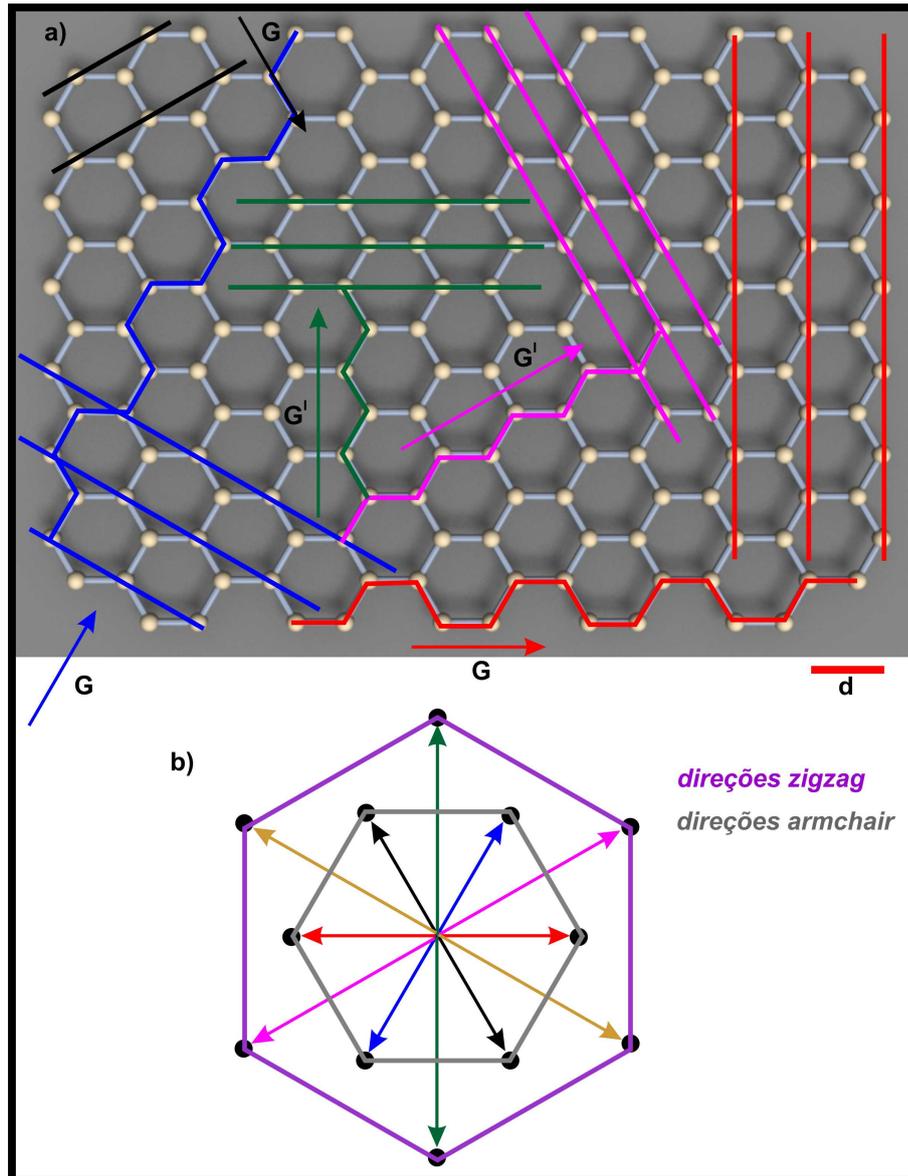


Figura 2.17: Interpretação do padrão de difração do grafeno (b) a partir de sua rede cristalina (a). Os vetores  $G$  e  $G'$  correspondem a vetores da rede recíproca (módulo  $1/d$ ) perpendiculares a uma família de planos da rede real.

Analogamente, se buscarmos as famílias de planos rodadas de  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $150^\circ$ ,  $210^\circ$  e  $270^\circ$  a partir das retas vermelhas, obteremos vetores  $G'$  de maior módulo, dada a redução da distância interplanar nesses casos. Dessa forma, um padrão hexagonal de pontos externos será formado de forma concêntrica ao padrão interno. Note que, desta vez, esses vetores maiores indicam as direções de borda *zigzag* do grafeno (como ilustrado em verde e magenta na parte superior da figura).

O método de indexação acima descrito será utilizado para o entendimento dos resultados

sobre cortes em grafeno por ablação por *laser*: podemos identificar a cristalografia da borda do grafeno de forma direta, caso ela coincida com uma das direções indicadas por qualquer lado de ambos os hexágonos (roxo e cinza). Note ainda que reflexões de  $60^\circ$  e  $120^\circ$  a partir de uma dada direção preservam a direção cristalográfica, enquanto que reflexões de  $30^\circ$  e  $90^\circ$  levam a direção *armchair* à *zigzag* e vice versa.

---

# Transporte elétrico difusivo em grafeno

---

O capítulo sobre características gerais do grafeno introduz aspectos básicos das propriedades elétricas deste material que precisam ser melhor entendidas. Neste capítulo, será abordado o regime de transporte de portadores de carga no grafeno, denominado *transporte difusivo*. Este formalismo é largamente empregado na descrição de amostras de mobilidade mais baixa, caracterizadas pela presença de centros espalhadores de cargas, de diversos tipos e origens.

Vimos que monocamada e bicamada de grafeno são semi-metals e desta forma a introdução das idéias do modelo de Drude correspondem ao modelo mais simples de referência em transporte elétrico e é um passo importante para um entendimento mais profundo dos reais mecanismos de transporte em amostras de baixa mobilidade. Uma breve revisão sobre o modelo de Drude para metais e a definição formal das grandezas condutividade e mobilidade já mencionadas no capítulo anterior são feitas no apêndice 1. Além disso nesse apêndice são revisados os conceitos do formalismo de transporte elétrico mais geral, utilizando a aproximação semi-clássica.

Para casos de espalhamentos de cargas realísticos, o modelo do apêndice 1 é modificado e será introduzido o formalismo de Boltzmann para transporte difusivo a partir da próxima seção. Finalmente as características de transporte difusivo em grafeno e bicamada de grafeno mais específicas serão discutidas a partir da introdução dos conceitos de espalhamentos ressonante e por impurezas carregadas. Tais conceitos serão relevantes para o entendimento do capítulo 4, em que serão apresentados os resultados experimentais para a exposição de uma bicamada de grafeno à atmosfera de oxigênio e as correspondentes alterações em suas propriedades elétricas em decorrência da exposição.

Como um breve resumo do conteúdo apresentado no apêndice 1, podemos dizer que a aproximação semi-clássica para o transporte de elétrons (e buracos) trata os portadores de acordo com as equações de movimento da mecânica clássica, introduzindo porém os aspectos quânticos

do transporte em bandas de energia. As taxas de transição entre estados  $\mathbf{k}$  devido ao espalhamento, são calculadas a partir dos estados de Bloch, através da regra de ouro de Fermi. Com base nesse formalismo e introduzindo o formalismo de Boltzmann para caracterizar os mecanismos de espalhamento presentes, será possível obter propriedades de transporte tais como mobilidade ou condutividade em um material [63].

### 3.1 A equação de transporte de Boltzmann

A equação de transporte de Boltzmann fornecerá a função distribuição dos elétrons  $f_{\mathbf{k}}$  na presença de alguma perturbação externa (ou seja fora do equilíbrio), em função da função distribuição no equilíbrio  $f_{\mathbf{k}}^0$  - a conhecida função de Fermi-Dirac:

$$f^0(E(\mathbf{k})) = \frac{1}{e^{\frac{E(\mathbf{k}) - E_F(\mathbf{k}_F)}{k_B T}} + 1}, \quad (3.1)$$

que descreve a ocupação do gás de elétrons em equilíbrio independentemente da presença de colisões, ou seja, independentemente do tempo [63].

Seja  $f_{\mathbf{k}}$  a ocupação local fora do equilíbrio dos elétrons do estado  $\mathbf{k}$ , na vizinhança de  $\mathbf{r}$ . A aproximação de Boltzmann nos diz como  $f_{\mathbf{k}}$  varia com o tempo devido a 3 fatores [63]:

1. Difusão dos elétrons.
2. Presença de forças externas, o que levará a uma mudança do momento cristalino do elétron dada por  $\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$ .
3. Processos de espalhamento que alteram o valor de  $\mathbf{k}$  do elétron, como por exemplo espalhamento causado por impurezas carregadas, vacâncias na rede, etc.

#### 3.1.1 Evolução temporal de $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ por difusão

A evolução temporal de  $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  por difusão pode ser dada pela equação:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \Big|_{dif} = -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}}, \quad (3.2)$$

onde  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$  é a velocidade da carga no estado  $\mathbf{k}$ .

### 3.1.2 Evolução temporal de $f_k(\mathbf{r})$ pela ação de campos externos

A evolução temporal de  $f_k(\mathbf{r})$  quando sujeita à ação de campos elétrico  $\mathbf{F}$  e magnético  $\mathbf{B}$  pode ser dada por:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \Big|_{\mathbf{F}, \mathbf{B}} = -\dot{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \quad (3.3)$$

### 3.1.3 Evolução temporal de $f_k(\mathbf{r})$ por espalhamento

A distribuição de elétrons também pode mudar sob a ação de espalhamentos. Assume-se que tais espalhamentos sejam locais e instantâneos e mudem o estado dos elétrons de  $\mathbf{k}$  para  $\mathbf{k}'$ . Seja  $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  a taxa de espalhamento (transição) do estado  $\mathbf{k}$  para  $\mathbf{k}'$  se o estado  $\mathbf{k}$  está ocupado e  $\mathbf{k}'$  está vazio, desta forma:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \Big|_{\text{espalhamento}} = \int [f_{\mathbf{k}'}(1 - f_{\mathbf{k}})W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) - f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}'})W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')] \frac{d^3 k'}{2\pi^3}, \quad (3.4)$$

onde o primeiro termo da integral representa a taxa com que os elétrons vão do estado ocupado  $\mathbf{k}'$  para o desocupado  $\mathbf{k}$  e o segundo termo representa o termo de perda [63].

Na condição estacionária, não há mudança líquida na função distribuição fora do equilíbrio, de modo que:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \Big|_{dif} + \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \Big|_{\mathbf{F}, \mathbf{B}} + \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \Big|_{\text{espalhamento}} = 0 \quad (3.5)$$

Uma estratégia para resolver a equação acima é definir a função  $g_{\mathbf{k}}$ , dada por:

$$g_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0, \quad (3.6)$$

correspondendo portanto ao desvio da função distribuição  $f_{\mathbf{k}}$  em relação à função no equilíbrio.

Com a introdução da equação 3.6 em 3.5 e após sucessivas simplificações tais como ausência de campo magnético  $\mathbf{B}$ , campo elétrico  $\mathbf{F}$  uniforme e pequeno e homogeneidade do espaço real (sistema infinito) mantido à temperatura  $T$  constante, chegaremos que a Eq. de Boltzmann 3.5 pode ser reduzida a:

$$-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial E_{\mathbf{k}}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot e\mathbf{F} = -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \Big|_{\text{espalhamento}}, \quad (3.7)$$

onde  $\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} |_{\text{espalhamento}}$  foi dada em 3.4. Apesar da aparência simples, a Eq. 3.7 é extremamente complexa e será resolvida utilizando-se a aproximação descrita a seguir.

### Aproximação do tempo de relaxação $\tau$ - ATR

Na aproximação do tempo de relaxação independente assume-se que a mudança na função distribuição  $f_{\mathbf{k}}$  devido à presença de espalhamento é proporcional à própria função, dada por:

$$\frac{-\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} |_{\text{espalhamento}} = \frac{-\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial t} = \frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau}, \quad (3.8)$$

onde a constante introduzida  $\tau$  é denominada tempo de relaxação. De outra forma, a aproximação estabelece que a perturbação na função distribuição irá decair de acordo com a equação:

$$g_{\mathbf{k}}(t) = g_{\mathbf{k}}(0)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.9)$$

ou seja, considerando-se que a perturbação seja desligada em  $t = 0$ ,  $\tau$  representará o tempo gasto para que seja reestabelecido o equilíbrio [63].

Relacionando as equações 3.7 e 3.8 chegaremos que:

$$g_{\mathbf{k}} = -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial E_{\mathbf{k}}} \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot e\mathbf{F} \quad (3.10)$$

e portanto o problema de se obter a função distribuição fora do equilíbrio se reduz a um problema de se obter o tempo de relaxação  $\tau$  da perturbação, uma vez que  $f^0$  e  $\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial E_{\mathbf{k}}}$  são conhecidas. No caso de espalhamentos por impurezas - considerados elásticos - em que a energia dos elétrons permanece a mesma após as colisões,  $\tau$  pode ser dado pela expressão:

$$\frac{1}{\tau} = n_i \int d\theta \int \frac{d^2 k'}{2\pi^2} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (1 - \cos\theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}), \quad (3.11)$$

onde  $n_i$  corresponde o número de impurezas espalhadoras,  $\theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  corresponde ao ângulo de espalhamento entre os vetores  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  e a taxa de transição  $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  é dada pela regra de ouro de Fermi, a saber:

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k} | V_{scatt} | \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}), \quad (3.12)$$

onde  $\langle \mathbf{k} | V_{scatt} | \mathbf{k}' \rangle$  correspondem aos elementos de matriz do potencial espalhador associado

ao sistema,  $|\mathbf{k}\rangle$  é a autofunção do Hamiltoniano não perturbado, ou seja, do sistema livre de impurezas e imperfeições e a função  $\delta$  garante a conservação da energia entre os estados.

### 3.1.4 Médias e propriedades macroscópicas na Teoria de Boltzmann

Como mencionado no apêndice 1, o modelo de Drude faz estimativas inadequadas de alguns parâmetros devido à maneira simplista de calcular a média da velocidade eletrônica. De acordo com a Teoria de Boltzmann, grandezas macroscópicas tais como mobilidade  $\mu$  e condutividade  $\sigma$  podem ser calculadas a partir da densidade de corrente  $\mathbf{J}$ , utilizando-se um procedimento de média mais adequado, pesado pela função distribuição fora do equilíbrio [64]:

$$\mathbf{J} = \frac{\mathbf{I}}{A} = \sum -e \frac{\mathbf{v}_{\mathbf{k}}}{A} g_{\mathbf{k}} \quad (3.13)$$

Utilizando-se a Eq. 3.10 para  $g_{\mathbf{k}}$  em função do campo elétrico  $\mathbf{F}$  aplicado e dada a Lei de Ohm  $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{F}$ , teremos que  $\sigma$  pode ser dada em função do tempo de relaxação  $\tau$ :

$$\sigma = \frac{e^2 v_F^2}{2} D(E_F) \langle \tau \rangle \quad (3.14)$$

onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi e  $D(E_F)$  é a densidade de estados correspondente para o material em questão. A equação acima nos diz que é possível obter as propriedades macroscópicas do material ( $\sigma$ ) conhecendo-se os potenciais espalhadores presentes no sistema uma vez que eles nos fornecerão o tempo  $\tau$  típico dos processos de espalhamento. Em outras palavras e de forma mais contextualizada com a literatura de grafeno e bicamadas de grafeno, podemos pensar este problema de modo inverso: a partir de resultados experimentais tais como o comportamento da mobilidade e da condutividade da amostra, é possível inferir os tipos de espalhamentos típicos presentes na mesma. A fim de entender os primeiros resultados experimentais observados para a condutividade elétrica em diversas amostras de grafeno, estudos da aplicação direta do formalismo de Boltzmann movimentaram a comunidade científica em meados dos anos 2000 e continuam sendo objeto de estudo atualmente. As próximas seções correspondem à contextualização da teoria de Boltzmann apresentada ao problema de transporte elétrico difusivo em grafeno e bicamadas de grafeno.

### 3.1.5 Teoria de Boltzmann aplicada à mono e bicamadas de grafeno

No capítulo anterior vimos que a densidade de estados  $D(E_F)$  para a monocamada de grafeno é dada por  $\frac{2E_F}{\pi\hbar^2v_F^2}$  enquanto que para a bicamada é  $\frac{2m^*}{\pi\hbar^2}$  em que  $m^*$  é a massa efetiva dos portadores.

Note que uma vez que pela regra de ouro de Fermi  $\frac{1}{\tau} \sim \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k} | V_{scatt} | \mathbf{k}' \rangle|^2 D(E)$ , teríamos que  $D(E)\tau \sim \text{constante}$  e então é esperada uma condutividade  $\sigma$  independente de  $E_F$  ou mais precisamente de  $V_G$ , contradizendo os resultados experimentais observados para as curvas de condutividade de mono e bicamadas de grafeno: curvas lineares ou sub-lineares em função de  $V_G$ , como observado na Fig.3.1.

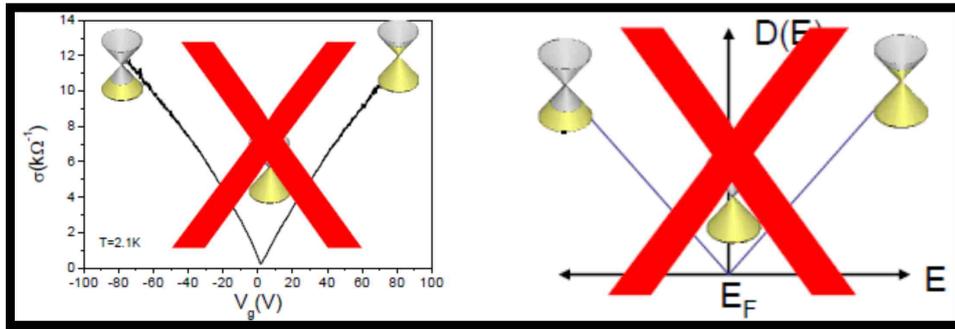


Figura 3.1: Resultados experimentais mostram curvas de condutividade em grafeno mono e bicamadas que variam linearmente com a densidade de elétrons e contradizem a análise teórica que prevê condutividade constante em função de  $V_G$ . Investigações a respeito de novos mecanismos de espalhamento em grafeno começaram a emergir a partir de então.

A partir daí, grande interesse científico foi despertado visando entender os mecanismos de espalhamento que limitam e definem as propriedades de transporte do material, até então ainda obscuros. Na próxima seção serão introduzidos alguns destes mecanismos de espalhamento mais estudados e que definem um papel importante no transporte em grafeno e bicamadas de grafeno: cada mecanismo é caracterizado a partir de um potencial espalhador  $V(\mathbf{r}, t)$ , que por sua vez levará a um tempo de relaxação  $\tau$  diferente. O mecanismo portanto poderá ser inferido a partir das características da curva de condutividade, dentre outros procedimentos e análises.

## 3.2 Tipos de espalhamento

### 3.2.1 Espalhamento por impurezas carregadas (longo alcance)

A contradição apresentada anteriormente para o comportamento experimental da curva de condutividade em grafeno, vista ser linear com a densidade de portadores, fez emergir muitos trabalhos que apontaram a existência de impurezas carregadas como possíveis candidatos a centros espalhadores dominantes em grafeno (e bicamadas) [65, 66, 67]. Tais impurezas são provenientes do substrato, como ilustrado na Fig. 3.2, podendo estar dentro deles ou na interface substrato-grafeno. Moléculas adsorvidas na superfície do material também podem contribuir com o mesmo efeito [68].

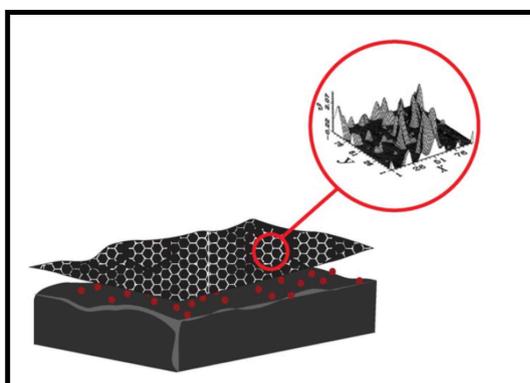


Figura 3.2: a) Impurezas carregadas no substrato a uma distância  $r$  do grafeno criariam um potencial coulombiano espalhador a ser levado em consideração nos cálculos de transporte [68].

Em um modelo simplificado o potencial espalhador pode ser dado pelo potencial Coulombiano de longo alcance:

$$V(r)_{\text{Coulomb}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}, \quad (3.15)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade do meio e  $r$  a distância de um ponto à localização do centro espalhador. Se tomarmos a transformada de Fourier para o potencial, encontraremos:

$$V(q)_{\text{Coulomb}} = \frac{2\pi e^2}{\kappa q}, \quad (3.16)$$

onde  $q$  é definido como o momento de transferência  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| \sim \mathbf{k}_F$ . Substituindo a expressão 3.16 na expressão 3.11 para o cálculo do tempo de relaxação  $\tau$  obtém-se que:

$$\sigma(n) = Ce \left| \frac{n}{n_{\text{imp}}} \right| + \sigma_{res}, \quad (3.17)$$

onde  $C$  é uma constante,  $e$  é a carga do elétron,  $n$  é a densidade de portadores no grafeno (número de portadores por área),  $n_{\text{imp}}$  é a densidade de impurezas carregadas presente e  $\sigma_{res}$  é a condutividade no limite  $n \rightarrow 0$ . Note que se compararmos  $\sigma(n)$  obtida em 3.17 com a expressão  $\sigma = ne\mu$ , onde  $\mu$  é a mobilidade dos portadores, teremos  $\mu = \frac{C}{n_{\text{imp}}}$ . Ou seja, neste modelo a condutividade obtida aumenta linearmente com a densidade de elétrons e buracos, enquanto a mobilidade é independente de  $n$  (no regime de alta densidade de portadores) e inversamente proporcional a  $n_{\text{imp}}$  [65]. Valores de  $n_{\text{imp}}$  estimados são da ordem de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Nos apropriaremos destas análises no próximo capítulo que trata da exposição de uma bicamada de grafeno à moléculas de  $O_2$ .

Os grupos liderados pelos pesquisadores Das Sarma e M. Fuhrer deram significativas contribuições na direção de maior detalhamento dos processos de espalhamento por impurezas carregadas em grafeno, em ambas as formas de mono e bicamada, incluindo efeitos de blindagem e o limite de  $\sigma_{\text{mínimo}}$ . Utilizando a teoria de transporte de Boltzmann, com as expressões do tempo de relaxação  $\tau$  em função dos potenciais espalhadores e da condutividade  $\sigma$  em função de  $\tau$ , Das Sarma e colaboradores observaram que no regime de baixa densidade de portadores -  $n \sim n_{\text{imp}} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  - as propriedades de transporte para o grafeno são dominadas por espalhadores Coulombianos e o modelo apresentado na Eq. 3.17 pôde ser melhor detalhado. Segundo os autores, as expressões para as condutividades  $\sigma$  de monocamada e bicamada de grafeno, no regime de baixas e altas densidades de portadores e sobre  $SiO_2$  são dadas por:

$$\sigma_{\text{monocamada}}(n - \bar{n}) = \begin{cases} \frac{20e^2 n^*}{hn_{\text{imp}}}, & \text{if } n - \bar{n} < n^* \\ \frac{20e^2 n}{hn_{\text{imp}}}, & \text{if } n - \bar{n} > n^* \end{cases} \quad (3.18)$$

onde  $\bar{n}$  é a densidade de portadores induzida devido à dopagem que desloca o ponto de neutralidade de cargas de  $V_G = 0$  ( $\bar{n} = \alpha V_{\text{CNP}}$ ) e  $n^*$  está relacionada à condutividade residual no regime de baixa densidade de portadores, correspondendo à largura do *plateau* de mínimo de

condutividade [68].  $n^*$  foi obtido de forma autoconsistente igualando-se o potencial químico às flutuações do potencial induzido pelas impurezas carregadas, incluindo efeitos de blindagem. Das Sarma e coautores demonstraram portanto que o mínimo de condutividade é não universal e varia dependendo da qualidade de limpeza das amostras e que além disso a mobilidade dependerá da constante dielétrica do substrato [68].

Analogamente para uma bicamada de grafeno, Das Sarma *et al.* encontraram que [69]:

$$\sigma_{\text{bicamada}}(n - \bar{n}) = \begin{cases} \frac{4e^2}{\pi h} \sqrt{\frac{\tilde{n}}{n_{\text{imp}}}}, & \text{if } n - \bar{n} < n^* \\ \frac{4e^2}{\pi h} \frac{n}{n_{\text{imp}}}, & \text{if } n - \bar{n} > n^* \end{cases} \quad (3.19)$$

onde  $\bar{n} = n_{\text{imp}}$  e  $\tilde{n} \sim 1.40 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

Fuhrer *et al.* obtiveram experimentalmente a verificação direta das expressões dadas por Das Sarma, expondo uma monocamada de grafeno a íons de potássio  $K^+$  [70]. O dispositivo foi submetido a um fluxo de potássio em intervalos sequenciais de 2 s, à temperatura  $T = 20$  K e em ultra alto vácuo. A dependência da condutividade em função da tensão de *gate* foi avaliada para o dispositivo “intrínseco” e após cada intervalo de dopagem. Os resultados podem ser vistos na Fig. 3.3.

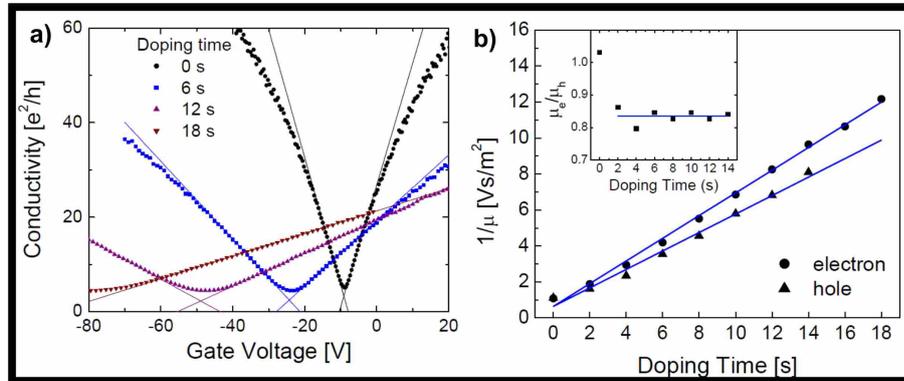


Figura 3.3: a) Condutividade  $\sigma(n)$  em função da tensão de *gate*  $V_G$  para a amostra de grafeno intrínseca e quando sujeita a três diferentes concentrações de potássio. Em b) inverso da mobilidade de elétrons e buracos *versus* o tempo de dopagem [70].

Note que a condutividade passa de um caráter sub-linear para um caráter mais linear, a mobilidade diminui com o aumento da concentração de impurezas  $K^+$ , a posição do ponto de neutralidade  $V_{\text{CNP}}$  é deslocada para tensões de *gate* mais negativas, há uma assimetria nas mobilidades de buracos e elétrons com o tempo de dopagem e a posição do mínimo de condutividade é alterada. Essas características refletem bem o fato de os dopantes se comportarem

como centros espalhadores carregados que alteram o transporte no grafeno, como descrito previamente (Eq. 3.17). O mesmo experimento foi realizado para uma bicamada de grafeno, com resultados semelhantes [71]. Vários destes efeitos serão vistos nos resultados apresentados no próximo capítulo.

### 3.2.2 Espalhamento por impurezas de curto alcance

A presença de espalhadores Coulombianos de longo alcance explicou muitas das características de diversas amostras de grafeno e bicamadas de grafeno, entretanto alguns grupos observavam um comportamento sub-linear da condutividade em função de  $V_G$ . Além disso, acreditavam trabalhar com amostras mais limpas, com menor concentração de impurezas do que as previamente descritas. Na tentativa de entender estes efeitos adicionais e até então não muito claros, inúmeros trabalhos apontaram a presença de espalhadores localizados, de curto alcance, para a explicação mais completa das propriedades de transporte em grafeno.

Centros espalhadores de curto alcance podem ser modelados como discos de raio  $R$ , em que  $R$  é tipicamente da ordem dos vetores primitivos da rede. O efeito desses espalhadores é tal que a função de onda eletrônica é nula para  $r < R$ . A forma circular no modelo leva em conta a isotropia do processo de espalhamento, uma vez que os centros produzem um potencial espalhador radialmente simétrico dado por  $V_{\text{curto alc.}} = V_0\delta(|\mathbf{r}|)$  [64, 72]. Defeitos neutros localizados, vacâncias, corrugações da amostra ou mesmo a adsorção covalente de átomos são bons exemplos de espalhadores de curto alcance [64] e alguns deles estão ilustrados na Fig. 3.4.

Se o potencial criado por tal impureza é bastante intenso, esses centros denominam-se espalhadores ressonantes e usualmente geram estados de impurezas próximos ao CNP. O termo ressonante vem do fato de que quando a energia de Fermi dos elétrons coincide com o nível de energia da impureza, o espalhamento é bastante forte, com grande seção de choque, limitando a mobilidade dos portadores [72, 73]. Neste contexto seria possível identificar a presença de um espalhador ressonante variando-se a tensão de *gate*  $V_G$  na vizinhança do ponto de neutralidade de cargas e inclusive identificar, experimentalmente, uma assimetria nas mobilidades de elétrons e buracos devido à ressonância com algum nível de impureza localizado acima ou abaixo do CNP [74]. Esta foi uma de nossas contribuições para a comunidade científica e está detalhada no capítulo de adsorção de moléculas de  $O_2$  em uma bicamada de grafeno.

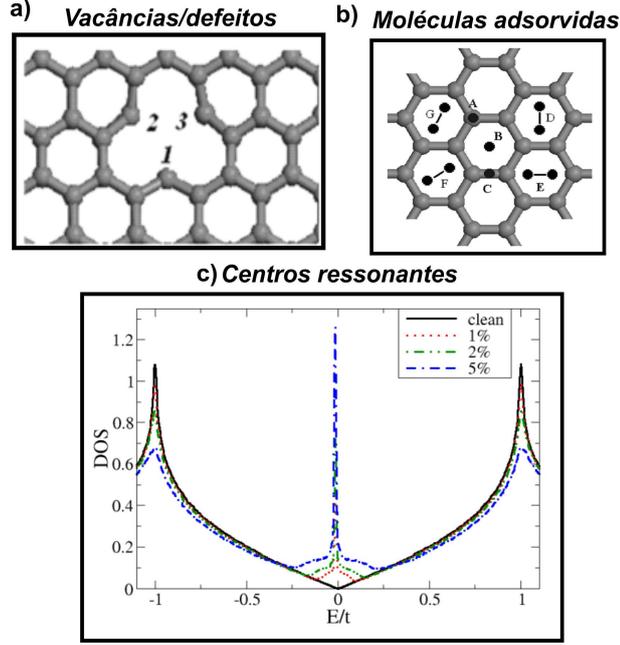


Figura 3.4: Exemplos de espalhadores de curto alcance cujo potencial espalhador é uma função delta. a) Vacâncias/defeitos na rede [73]. b) Moléculas adsorvidas [73] e c) Efeito de átomos adsorvidos (centros ressonantes) na densidade de estados DOS de uma monocamada de grafeno [75].

Ferreira *et al.* também utilizaram as equações de transporte difusivo de Boltzmann aqui descritas e propuseram que estados ressonantes associados com vacâncias em monocamadas e bicamadas de grafeno levariam à condutividades da forma [75]:

$$\sigma_{\text{monocamada}} = \frac{2e^2}{\pi h} \frac{n}{n_{\text{vac}}} \ln^2(\sqrt{\pi n} R_0), \quad (3.20)$$

onde  $e$  a carga eletrônica,  $n$  a densidade de portadores,  $n_{\text{vac}}$  é a densidade de defeitos de vacância e  $R_0$  é o raio da vacância. O termo logarítmico leva a uma dependência mais sub-linear da condutividade com a densidade de carga em uma monocamada, diferentemente do espalhamento por impurezas carregadas.

Analogamente para uma bicamada de grafeno:

$$\sigma_{\text{bicamada}} = \frac{4e^2 \pi}{16h} \frac{n}{n_{\text{vac}}}, \quad (3.21)$$

e a condutividade tem uma dependência linear com a tensão de *gate*.

Note que neste modelo a mobilidade também é independente de  $n$  e inversamente proporcional a  $n_{\text{imp}}$  ( $\mu = \frac{C}{n_{\text{imp}}}$ ), assim como observado na presença de espalhadores de longo alcance.

Wehling e coautores modelaram a presença de grupamentos orgânicos tais como  $CH_3$ ,  $H$ ,  $C_2H_5$

ligados covalentemente ao grafeno como indicado na Fig. 3.5 [73].

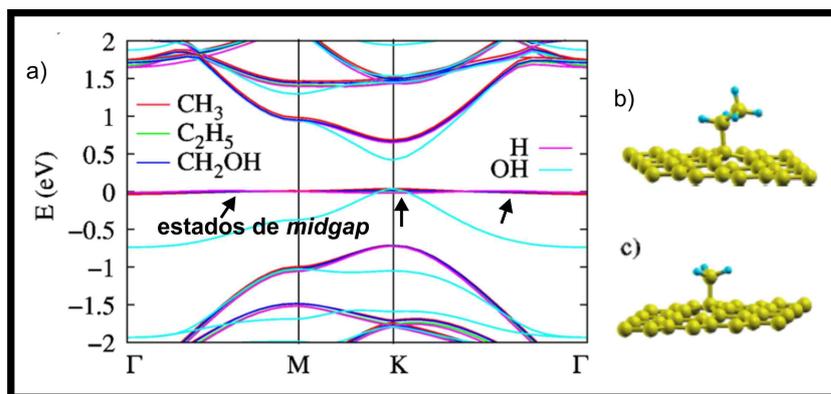


Figura 3.5: a) Estrutura de bandas para grafeno ligado covalentemente a grupamentos orgânicos. Tais impurezas são capazes de gerar estados de energia no meio do *gap*, o que levará à formação de centros espalhadores ressonantes. Em b) Ilustração do grafeno ligado ao grupamento  $C_2H_5$  e em c) ao  $CH_3$  [73].

A estrutura de bandas mostra que as impurezas adsorvidas são capazes de criar estados no meio do *gap*, com valores de energia próximos a  $E = 0$  eV, correspondendo à formação de centros ressonantes. Os autores também simularam o comportamento da condutividade na presença destas impurezas e obtiveram um comportamento sub-linear como anteriormente descrito.

### 3.2.3 Resumo ilustrativo: espalhadores de curto alcance vs. espalhadores de longo alcance

Um resumo das propriedades mais marcantes presentes nos modelos de espalhamento de longo e curto alcance para grafeno e bicamada de grafeno, com as dependências da condutividade  $\sigma$  e da mobilidade  $\mu$  em função da concentração de portadores, estão ilustradas na Fig. 3.6.

Experimentalmente e em colaboração com o grupo de Estrutura Eletrônica do DF-UFMG, nosso grupo conseguiu observar que a presença de moléculas de  $O_2$  adsorvidas em uma bicamada de grafeno leva à formação de estados ressonantes próximo ao ponto de neutralidade de cargas, assim como altera as propriedades de espalhadores carregados presentes no substrato. Os cálculos teóricos e a análise semiquantitativa dos modelos a partir das equações de mobilidade de portadores provenientes da Teoria de Boltzmann, foram fundamentais para diferenciar a presença dos dois mecanismos de espalhamento (ressonante e de longo alcance) em nossas amostras.

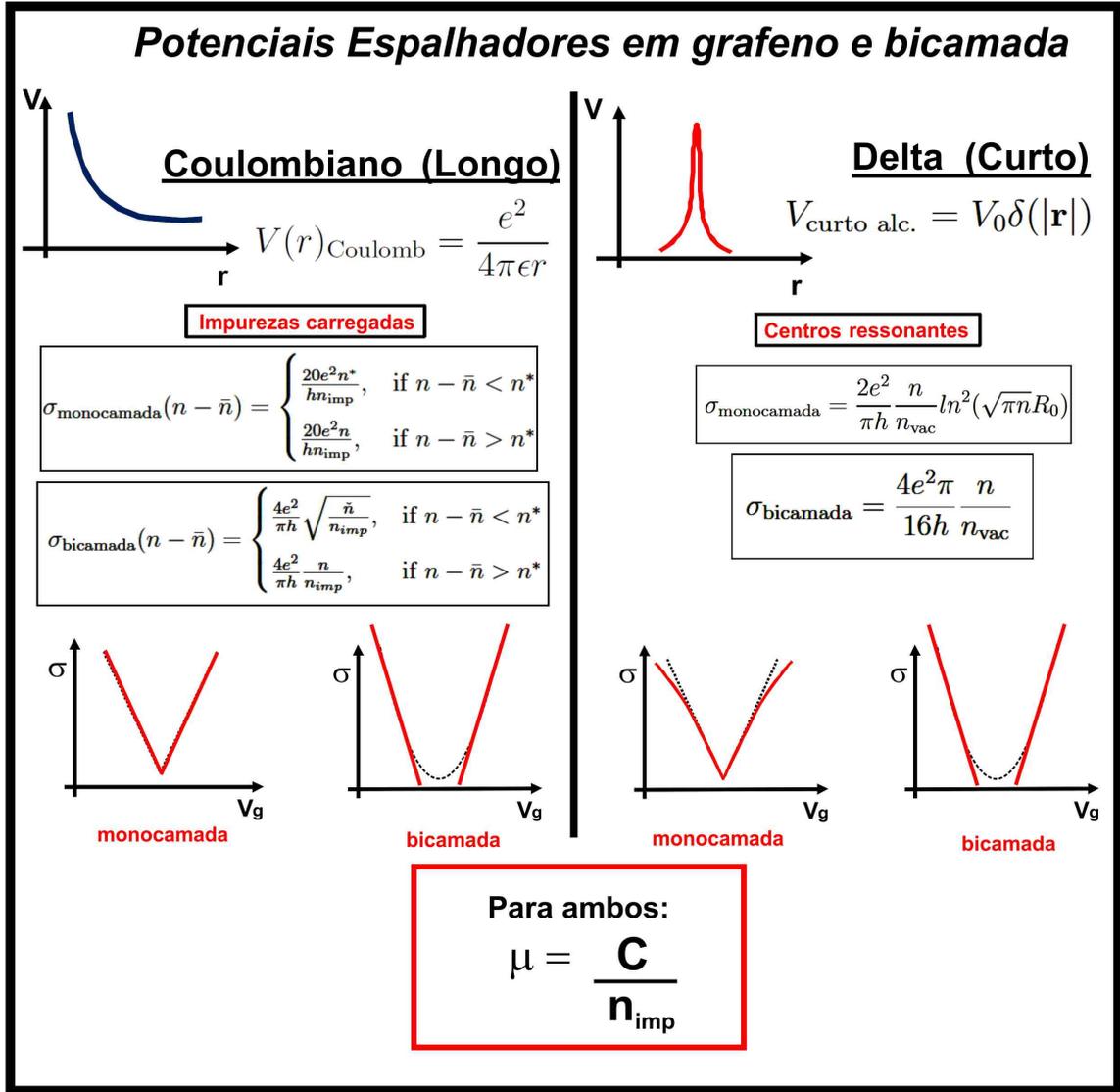


Figura 3.6: Ilustração com o resumo das principais características dos modelos de espalhamento de longo e curto alcance para grafeno e bicamadas de grafeno [64, 68, 69].

Isso se deve ao fato de que, como já mencionado e ilustrado na Fig. 3.6, os dois mecanismos geram a mesma dependência linear  $\sigma \propto n$  para a bicamada, dificultando a diferenciação apenas pela análise das curvas experimentais de condutividade. Mais detalhes deste efeito serão encontrados no próximo capítulo [74].

### 3.2.4 Espalhamento por fônons no grafeno sobre $SiO_2$

A análise da condutividade do grafeno em função da temperatura, sobretudo altas temperaturas, é ainda um assunto pouco discutido, apresentando um baixo número de artigos relacionados. É observada, entretanto, uma certa dependência da condutividade com a tempe-

ratura  $\sigma(V_G, T)$ . A temperatura é capaz de ativar fônons no/ao redor do material, introduzindo um novo mecanismo de espalhamento: elétron-fônon. Um consenso existente diz respeito ao tipo de fônon capaz de espalhar os elétrons do grafeno majoritariamente: fônons acústicos do grafeno [76]. Os fônons ópticos do grafeno, mais energéticos se comparados aos acústicos e correspondentes à vibrações fora do plano, são em geral desprezados devido ao baixo acoplamento com os elétrons do material.

Para amostras suspensas de grafeno, Bolotin *et al.* relataram uma dependência do transporte elétrico com a temperatura  $T$  [77]. Para baixas temperaturas e amostras extremamente limpas, os autores observaram que o livre caminho médio dos portadores é capaz de atingir as dimensões do dispositivo, sugerindo um transporte balístico sem espalhamento. Entretanto, com o aumento da temperatura a resistividade apresentou dois comportamentos distintos, dependendo do regime de densidade de cargas: para altas densidades, a condutividade do grafeno exibiu comportamento metálico, isto é, diminuiu com o aumento da temperatura, o que é comumente explicado pelo espalhamento elétron-fônon. Já para baixas densidades de cargas, próximo ao ponto de neutralidade de cargas, a condutividade do grafeno mostrou um comportamento não metálico, diminuindo com a diminuição da temperatura. Apesar da dependência com  $T$ , o efeito foi considerado relativamente fraco e mobilidades da ordem de  $120000 \text{ cm}^2/Vs$  foram observadas mesmo a  $T = 240 \text{ K}$ .

J.-H. Chen *et al.*, também observaram as mudanças das propriedades de transporte em uma monocamada de grafeno, desta vez suportado pelo substrato de  $Si/SiO_2$  e reportaram um comportamento termicamente ativado para  $\sigma(V_g, T)$  [76]. A origem da dependência  $\sigma(V_g, T)$  foi atribuída ao sistema grafeno- $SiO_2$  devido ao espalhamento por fônons ópticos interfaciais provenientes do substrato. Os dois modos ópticos mais fortes no  $SiO_2$  são da ordem de  $\hbar\omega \sim 49 \text{ meV}$  e  $155 \text{ meV}$  [76]. Os autores também estabeleceram os fatores limitantes para a mobilidade dos portadores em ordem de maior comprometimento: o espalhamento por impurezas carregadas provenientes do substrato seria o fator mais crítico, seguido pelo espalhamento por fônons do substrato.

Finalmente Ochoa e coautores estudaram a dependência da condutividade em bicamadas de grafeno como função da temperatura [78]. Para bicamadas de grafeno o espalhamento elétron-fônon é dominado pelos modos acústicos, tanto no plano (para amostras suportadas) ou fora do plano (para amostras suspensas). Para os fônons acústicos planares foi calculada uma

dependência  $\sigma(T) \propto T^{-1}$ , semelhantemente à monocamada de grafeno.

### 3.3 Contextualização dos problemas de espalhamento com a literatura atual

Apesar de um grande número de trabalhos publicados em meados dos anos 2000 sobre os mecanismos envolvidos nos processos de espalhamento de cargas em grafeno e bicamadas de grafeno, o assunto ainda é de grande interesse geral. Inúmeros trabalhos continuam sendo produzidos na direção de identificar/diferenciar/quantificar a fonte de espalhamento em grafeno suportado, incluindo medidas de transporte em diferentes meios dielétricos e sob exposição à diferentes moléculas.

Particularmente, os mecanismos de espalhamento ressonante e por impurezas carregadas são os mais adotados para a explicação dos resultados experimentais observados, mas pouco tem sido feito na tentativa de explicar a contribuição simultânea de ambos os mecanismos nas amostras estudadas, o que deixa em aberto a possibilidade de um único modelo promover uma explicação mais abrangente e única para a variedade de amostras produzidas.

Embora o cenário seja ainda de intenso estudo, há uma certa concordância de que espalhamento por impurezas carregadas (de longo alcance) seria dominante para amostras “sujas” de baixa mobilidade, enquanto que o espalhamento de curto alcance gerado por átomos adsorvidos, defeitos e corrugações seria o principal mecanismo em amostras mais limpas e de alta mobilidade [74]. Apesar disso, experimentalmente ainda não haviam sido reportadas evidências e discussões sobre a presença de ambos simultaneamente e a contribuição individualizada deles. Neste contexto, serão apresentados nossos resultados experimentais para a exposição de uma bicamada de grafeno à moléculas de oxigênio no próximo capítulo. Foi observado que as moléculas de  $O_2$  provocam uma assimetria nas mobilidades de elétrons e buracos, revelando que as duas fontes de espalhamento estão sendo observadas ao mesmo tempo. Na tentativa de uma análise mais quantitativa sobre a importância de cada mecanismo para os resultados observados, utilizamos um modelo fenomenológico para o ajuste das curvas de mobilidades em função dos tempos de adsorção e dessorção de  $O_2$  [74]. Acreditamos que esta seja uma contribuição experimental bastante relevante no contexto geral apresentado.

---

# Adsorção de oxigênio em uma bicamada de grafeno: o papel dos mecanismos de espalhamento

---

Neste capítulo são revisados os princípios básicos de funcionamento de um transistor de grafeno e as características básicas da sua curva de condutância em função de uma tensão de *gate* aplicada.

Nas seções experimentais são apresentados os resultados obtidos para um transistor de efeito de campo composto de uma bicamada de grafeno. Nossos estudos envolvem a exposição do dispositivo à atmosferas de hidrogênio e oxigênio, sob diferentes condições de temperatura. Buscamos um entendimento do principal mecanismo de espalhamento presente e para isso analisamos as alterações na posição do ponto de neutralidade de cargas (CNP), no valor do mínimo de condutividade e nas mobilidades de ambos os portadores. Tais análises levam em consideração os conceitos da teoria de transporte difusivo de Boltzmann, já discutidos no capítulo anterior.

## 4.1 Preparação de transistores de efeitos de campo de grafeno

As primeiras subseções a seguir são dedicadas à preparação dos dispositivos típicos encontrados neste capítulo. Para os leitores mais interessados nos resultados obtidos, recomenda-se a sequência para a subseção 4.1.4.

### 4.1.1 Isolamento do grafeno: microscopia óptica

Neste trabalho, amostras de grafite foram depositados exclusivamente sobre substratos de  $Si/SiO_2$  altamente dopados tipo-p. Previamente à deposição do grafite, os substratos são limpos em ambiente de sala limpa, em subseqüentes banhos de acetona e álcool isopropílico e posteriormente secos com jato seco de nitrogênio.

As amostras utilizadas neste capítulo são amostras comuns de bicamada de grafeno esfoliado, fabricadas utilizando-se a técnica padrão de esfoliação mecânica. Tal técnica envolve a clivagem de grafite Kish, colocando-o em uma fita adesiva e aplicando-a sucessivas vezes sobre o grafite, abrindo-a e fechando-a. Uma vez que a fita adesiva esteja coberta com uma camada de grafite relativamente fina ela é pressionada sobre um substrato coberto com 300 nm de  $SiO_2$ . A parte de trás da fita é então friccionada levemente por uma pinça de plástico e então descolada do substrato. Em seguida é feito o mapeamento de toda a amostra, utilizando-se microscopia óptica. A identificação visual de monocamadas, bicamadas e multicamadas de grafeno é possível uma vez que o contraste óptico varia com o número de camadas de grafeno [79]. A imagem abaixo ilustra uma amostra típica. A região mais clara possui apenas uma camada e a mais escura duas.

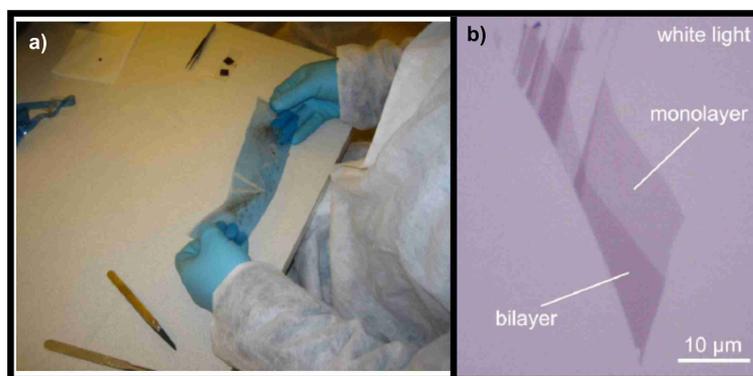


Figura 4.1: Imagem óptica de uma monocamada e bicamada de grafeno típicas.

Apesar de bastante simples tal método apresenta inconvenientes, tais como o desconhecimento prévio da existência e posicionamento dos flocos de qualidade, a existência de um número muito maior de flocos de multicamadas do que de poucas camadas e o resíduo de cola proveniente da fita adesiva. Para este último empecilho é realizado um processo de limpeza de contaminantes que será detalhado posteriormente.

### 4.1.2 Identificação do número de camadas dos flocos: microscopia Raman

A técnica de Microscopia Raman é uma ferramenta poderosa de caracterização de materiais. Ela consiste em um espalhamento inelástico de luz, em que o fóton incidente perde ou ganha energia para o material de modo que essa diferença de energia está relacionada, por exemplo, com a criação ou destruição de um fônon. Para o grafeno, a relação de dispersão de fônons (que fornece a frequência dos fônons para as direções de alta simetria) é bastante conhecida. A Fig. 4.2 ilustra em a) um espectro Raman típico de uma amostra de grafeno de alta qualidade. Nele podemos ver algumas bandas que lhe são características. Vamos nos ater às mais acentuadas e estudadas, denominadas bandas G, G' e D.

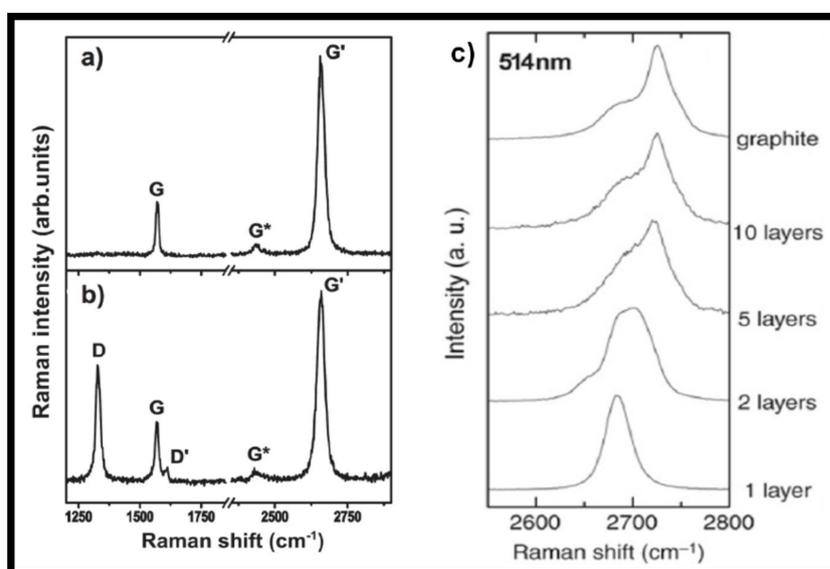


Figura 4.2: Em a) espectro Raman de uma amostra de grafeno monocamada livre de defeitos, utilizando um laser com energia de excitação de 2,41 eV . Em (b) espectro Raman de uma amostra de grafeno com defeitos, no qual a banda D aparece [34]. Em c) as alterações na banda G' com o aumento do número de camadas de grafeno [80].

A banda G é proveniente de um espalhamento Raman de primeira ordem e está presente no espectro Raman de todos os sistemas de carbono com hibridização do tipo  $sp^2$ . Ela está relacionada com um modo de estiramento da ligação C-C no plano e localiza-se em aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Já as bandas G' e D são resultantes de um processo de dupla ressonância. A banda G', localizada em torno de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , vem sendo utilizada na literatura para reconhecimento do número de camadas de grafeno do material, como pode ser visto na Fig.4.2-c). Esta diferenciação pode ser resumida da seguinte forma [80]:

- Grafeno monocamada: banda G' constituída de apenas uma Lorentziana, de intensidade em média, quatro vezes maior que a intensidade da banda G. A mudança na razão entre essas intensidades está relacionada à dopagem do sistema. A largura à meia altura (FWHM) também é uma fator importante na caracterização das amostras. Para o grafeno monocamada temos que  $FWHM \sim 24 \text{ cm}^{-1}$ .
- Bicamada de grafeno: a curva pode ser ajustada por 4 Lorentzianas, sendo os picos centrais mais intensos.
- Grafite: banda G' constituída por 2 lorentzianas, sendo a intensidade do pico menor cerca de 1/4 do maior e sendo a intensidade do pico maior cerca de 1/2 da intensidade da banda G.

Por sua vez, a presença da banda D em torno de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  é um indicativo da existência de defeitos na amostra. Seu processo de dupla ressonância é semelhante ao encontrado para a formação da banda G', mas a diferença é que o primeiro espalhamento é feito elasticamente por um defeito, e não por um fônon.

Baseados nessas características, confirmamos que a amostra utilizada neste trabalho é de uma bicamada de grafeno, como ilustrado na Fig. 4.3.

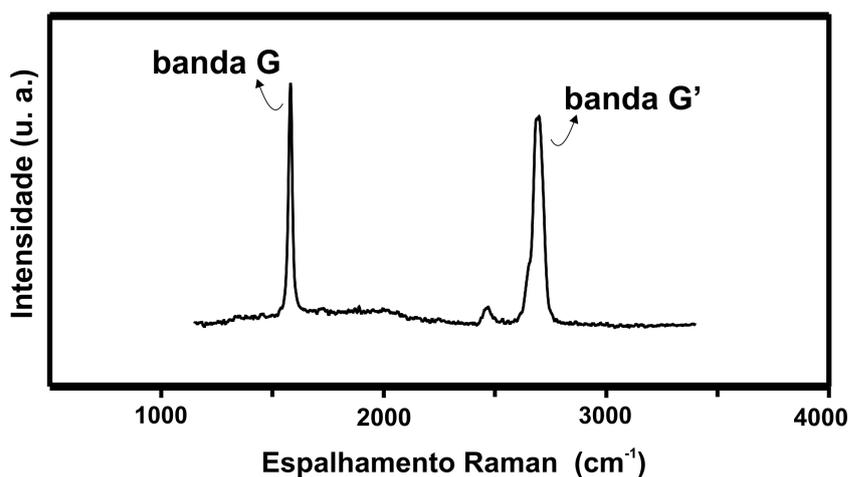


Figura 4.3: Espectro Raman para a bicamada de grafeno utilizada neste trabalho. A banda G' pode ser ajustada com um conjunto de 4 Lorentzianas, indicando a presença de duas monocamadas sobrepostas.

### 4.1.3 Fabricação dos contatos metálicos: litografia por feixe eletrônico

Após o mapeamento da amostra utilizando-se o microscópio óptico, inicia-se o processo de fabricação dos contatos metálicos na amostra. Nesse estágio optamos por fabricar os contatos utilizando-se técnicas de litografia por Microscopia de Feixe de Elétrons (SEM) o que nos permite uma maior resolução do que as litografias convencionais por microscopia óptica presentes no Departamento de Física da UFMG. Os procedimentos adotados por nosso grupo podem ser enumerados por alguns passos, a partir da limpeza dos substratos e deposição dos flocos de grafeno já descritos [24]. O resumo do padrão adotado pode ser visto na Fig.4.4 a)- f). A saber:

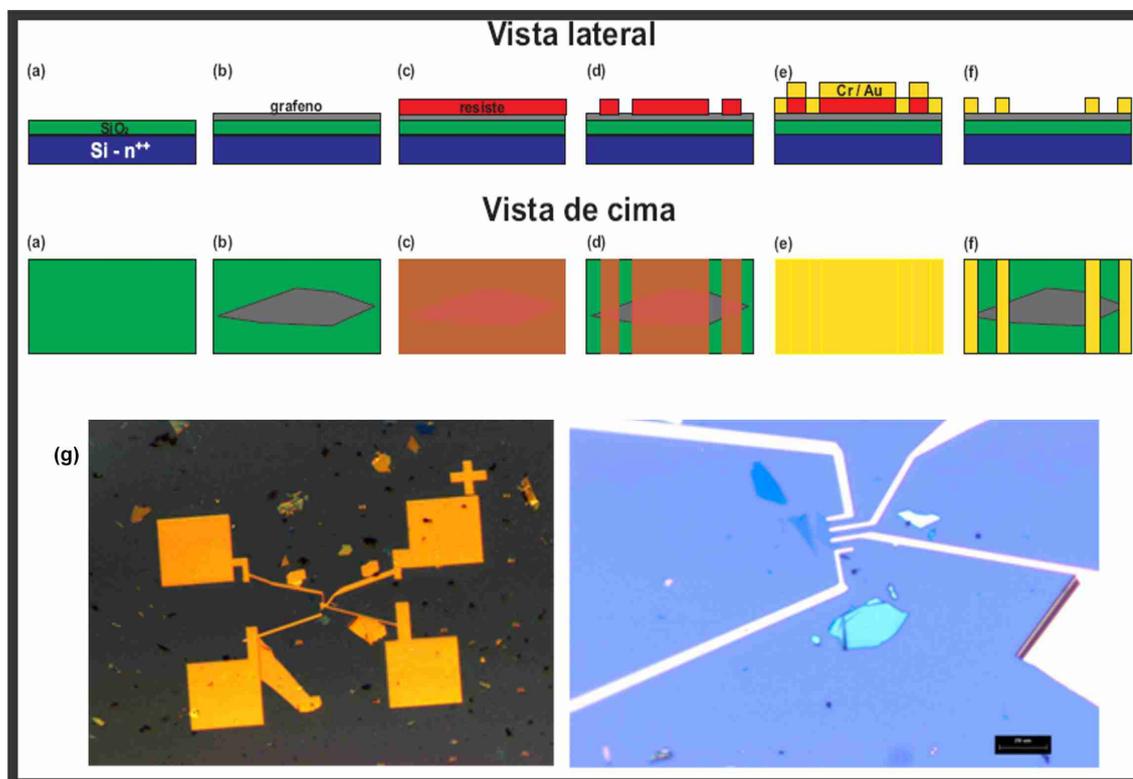


Figura 4.4: Ilustração dos principais passos na preparação de um dispositivo eletrônico de "grafeno" [24]: (a) substrato limpo; (b) deposição e localização dos flocos de grafeno; (c) deposição do resiste; (d) exposição e revelação do resiste; (e) evaporação dos contatos metálicos; (f) remoção do resiste. Em g) uma imagem óptica do dispositivo utilizado neste trabalho.

1. Deposição de uma camada do resiste PMMA - Poly(methyl methacrylate) sobre o substrato de  $Si/SiO_2$ , cobrindo portanto a bicamada de grafeno.
2. Confecção de marcas próximas ao floco de bicamada escolhido. É o que denominamos de exposição do resiste para marcas de alinhamento.

3. Revelação das marcas de alinhamento.
4. Localização dos focos de acordo com as marcas: é retirada uma foto no microscópio óptico da região das marcas e com o auxílio de um programa de desenho, como o DesignCAD é feito o alinhamento da foto com o padrão virtual de marcas. Posteriormente são realizados os desenhos virtuais dos contatos sobre a bicamada.
5. Exposição do resiste para a fabricação dos contatos: novamente a amostra (já com as marcas) é levada ao microscópio eletrônico e através de um software adicional de litografia é realizado o processo de alinhamento real, definido previamente no programa DesignCAD. O segundo processo de escrita no resiste é então realizado com o feixe eletrônico, que sensibiliza as regiões definidas do resiste utilizando-se uma dose apropriada para o feixe.
6. Revelação da litografia dos contatos: após uma etapa de revelação, as áreas sensibilizadas são eliminadas, produzindo-se regiões expostas na bicamada.
7. Deposição dos metais por evaporação térmica. Neste trabalho usamos uma deposição dupla de Cr ( $\sim 5$  nm) seguida de Au ( $\sim 35$  nm).
8. Remoção do PMMA - *lift-off*. Esta etapa tem por finalidade eliminar o restante de PMMA ainda presente na amostra.
9. Ao final, os contatos depositados na bicamada são conectados com fios metálicos macroscópicos por técnicas de *wire-bonder*.

Em g) é mostrado uma imagem óptica do dispositivo construído para este estudo.

#### 4.1.4 Configuração de medidas elétricas e exposição aos gases

Os *chips* contendo os dispositivos são conectados a um *chip-holder* capaz de suportar até  $250^{\circ}$  C. Tal *chip-holder* é encaixado em uma haste com passantes elétricos necessários para a realização das medidas elétricas e conectado a um tubo dentro de um forno. Dessa forma, é possível variar a atmosfera em contato com a amostra dentro do tubo, utilizando-se controladores de fluxo de massa (MFCs) para os gases a serem utilizados. O esquema de introdução de gases e o acoplamento com o forno está ilustrado na Fig. 4.5.

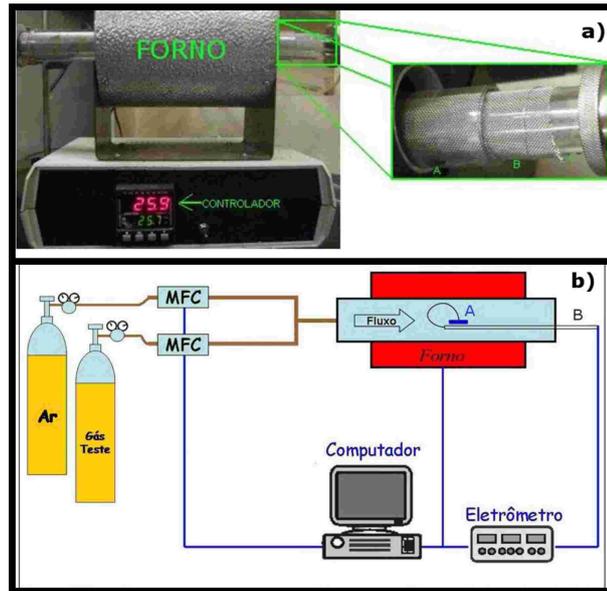


Figura 4.5: Ilustração do esquema de medidas adotado. Em a) detalhes do forno utilizado para o aquecimento da amostra acoplado a um tubo que permite a passagem controlada de gases específicos. Em b) o esquema geral da medida envolvendo a introdução de gases e parte elétrica.

Os dispositivos produzidos neste trabalho apresentam-se na configuração de transistor de efeito de campo (FETs), como ilustrado em a) na Fig. 4.6.

As medidas elétricas consistem em se aplicar uma tensão contínua  $V_{SD}$  entre os dois contatos metálicos (serão usadas as abreviações S para *source*-fonte e D para *drain*-dreno), de modo a fazer fluir uma corrente  $I_{SD}$  entre eles, como pode ser visto em a) na Fig. 4.6. A resistência que for encontrada da inclinação das curvas  $I_{SD}$  vs.  $V_{SD}$  não será intrínseca da bicamada e levará em conta a resistência dos contatos, já que as medidas realizadas neste trabalho foram com apenas 2 e não 4 contatos. Apesar desse inconveniente, é sabido que a resistência de contato tende a ser bem mais importante para monocamadas do que para bicamadas de grafeno.

A fim de modular a corrente que passa pelo dispositivo e dessa forma a sua resistência, um campo elétrico é aplicado através de uma tensão de *gate*  $V_G$ , dada uma  $V_{SD}$  fixa. Neste trabalho adotou-se a arquitetura de *back-gate*, de forma que  $V_G$  é sempre aplicada entre o Si altamente dopado e contato de fonte, separado da bicamada de grafeno pela camada isolante de  $SiO_2$ . Como já mencionado no capítulo 2, ao aplicarmos uma tensão de *gate* no grafeno, introduzimos ou retiramos elétrons do material, mudando a posição relativa do nível de Fermi para cima ou para baixo em energia. Assim podemos ter um regime de transporte por elétrons na banda de condução quase vazia (subindo o nível de Fermi) ou buracos na banda de valência quase cheia (abaixando o nível de Fermi) o que leva a uma condutividade maior do que o estado

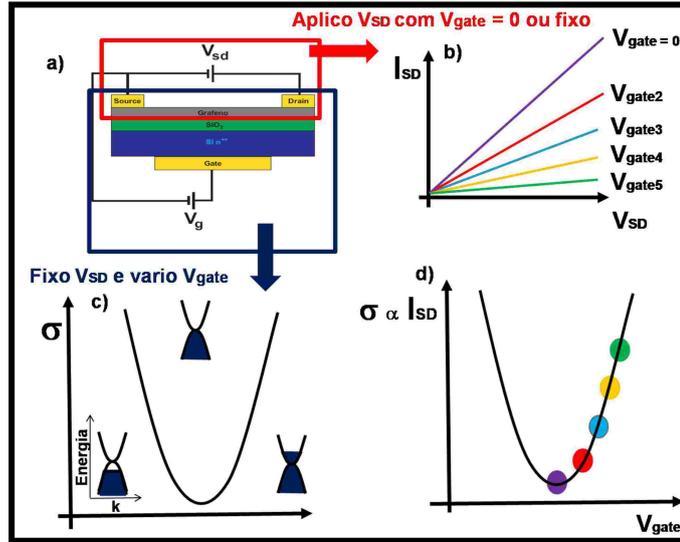


Figura 4.6: Esquema de um dispositivo bicamada-FET: a)  $V_{SD}$  é a tensão aplicada entre fonte e dreno e  $V_G$  a tensão de *gate*. b) Esboço de como a tensão de *gate* modula a resistência da bicamada. c) Esboço de uma curva de condutividade *vs.*  $V_G$ . Pode ser visto a estrutura simplificada de bandas da bicamada com os níveis preenchidos em azul para as três regiões da curva: transporte por buracos à esquerda, condutividade mínima (resistividade máxima) ao meio e transporte por elétrons à direita. d) Correspondência entre as curvas de  $I_{SD}$  *vs.*  $V_G$  e  $\sigma$  *vs.*  $V_G$ .

“intrínseco” (por intrínseco leia-se “com o nível de Fermi na região do CNP”).

Toda essa explicação é mantida para a análise das propriedades de transporte de uma bicamada, que é também um semimetal, com a diferença de que seu espectro de energia não é linear e sim parabólico (ver Fig. 4.6-c). Desta forma, para uma bicamada, o transporte por elétrons (tipo-n) - obtido para  $V_G$ 's positivos, pode ser alterado para o transporte por buracos (tipo-p) - para  $V_G$ 's negativos. Essas definições correspondem à dopagem eletrostática do material, feita pela ação de um campo externo, como já mencionado no capítulo 2.

As curvas experimentais apresentadas neste trabalho são basicamente curvas de  $I_{SD}$  *vs.*  $V_G$ . Note que a alteração da corrente  $I_{SD}$  produzida pela tensão de *gate*, corresponde à alteração da condutividade  $\sigma$  na bicamada, de modo que as curvas  $I_{SD}$  *vs.*  $V_G$  são nada mais, nada menos do que curvas de transcondutância  $\sigma$  *vs.*  $V_G$  (ver Fig. 4.6 em c-d), salvo algumas constantes, a saber:

$$\sigma = \frac{L}{Rw}, \quad (4.1)$$

onde  $L$  é a distância entre fonte e dreno,  $w$  é a largura da folha de bicamada e  $R$  é a resistência da bicamada, variável com a tensão de *gate*. Sendo  $R = V_{SD}/I_{SD}$ , onde  $V_{SD}$  é fixa, temos então:

$$\sigma = \left( \frac{L}{V_{SD}w} \right) I_{SD} \quad (4.2)$$

Para o primeiro par de pontas medido, para a qual os resultados são apresentados a seguir, temos que  $L = 13,9 \times 10^{-6} \text{m}$ ,  $w = 1,7 \times 10^{-6} \text{m}$  e  $V_{SD} = 0,001 \text{V}$ .

## 4.2 Condicionamento da amostra

As propriedades eletrônicas do grafeno e grafeno de poucas camadas são fortemente dependentes do nível de limpeza das amostras e portanto variam sensivelmente à presença de impurezas e moléculas adsorvidas, temperatura e o ambiente à sua volta. Neste contexto, é necessário estabelecer um procedimento padrão de limpeza para condicionamento das amostras que será discutido a seguir.

Assim que colocado na haste, realizamos uma medida de transcondutância no dispositivo, como indicado pela curva preta da Fig. 4.7.

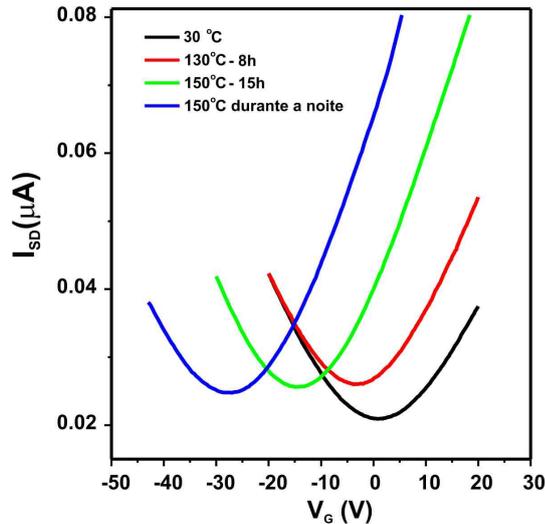


Figura 4.7: Condicionamento da amostra de bicamada de grafeno sob fluxo contante de argônio. A curva em preto representa a primeira medida de transcondutância, realizada logo após a introdução do dispositivo no forno. As demais curvas correspondem à evolução temporal da transcondutância, indicando deslocamento do ponto de neutralidade para valores cada vez mais negativos de  $V_G$ .

Note que o ponto de neutralidade de cargas não se encontra em  $V_G = 0$ , mas está ligeiramente deslocado para valores de  $V_G$  positivos. Essa situação é muito comum e demonstra que o ambiente gera uma dopagem tipo- $p$  na bicamada, como explicado no capítulo 2. Este é um exemplo de dopagem por transferência de carga via moléculas adsorvidas próximas ao

material. Desta forma, é preciso aplicar uma tensão positiva no Si (negativa na bicamada) de modo a introduzir elétrons na bicamada e conseqüentemente alcançar a neutralidade de cargas (dopagem eletrostática via campo externo). Isso significa que inicialmente havia mais buracos do que elétrons na bicamada, indicando que as moléculas de água e contaminantes são capazes de roubar elétrons do material.

A fim de eliminar essa dopagem e garantir maior limpeza e estabilidade da amostra foi realizado o condicionamento do dispositivo em atmosfera de argônio (Ar), sob fluxo constante de 650 sccm na câmara, com aquecimento da amostra até 150°C durante muitas horas. A evolução das curvas de transcondutância pode ser vista pelo deslocamento do ponto de neutralidade de cargas para valores de  $V_G$  cada vez mais negativos, atingido inicialmente o valor de  $V_G \sim -27V$ . Tal comportamento não intuitivo também foi verificado por outros grupos e está associado à doação de elétrons do  $SiO_2$  à bicamada, ocasionando uma dopagem tipo- $n$  da mesma [81]. De acordo com um estudo teórico-experimental de Romero *et al.*, a existência de defeitos e ligações perdidas na superfície do óxido de silício cria estados de superfície que "prendem" o nível de Fermi, levando a uma função trabalho para o  $SiO_2$  menor do que para o grafeno e resultando em uma transferência de elétrons do óxido para a monocamada. De acordo com nosso entendimento, tal efeito é termicamente ativado e o aquecimento durante um longo tempo aumentaria o número de defeitos de superfície no óxido, gerando uma transferência de cargas contínua para a bicamada e conseqüentemente o deslocamento da posição do CNP. É importante comentar que durante esse processo de condicionamento, realizamos alguns ciclos de medidas da transcondutância, resfriando a amostra para a temperatura ambiente (em atmosfera de argônio). Ainda assim notamos um pequeno deslocamento do CNP para valores de  $V_G$  negativos (dados não mostrados), o que indica que essa propriedade não parece ser reversível com a temperatura, mas algo intrínseco da interface óxido-grafeno. Ou seja, não temos controle do processo de transferência de cargas entre o  $SiO_2$  e a bicamada de modo que, antes de expor a bicamada às moléculas de  $O_2$ , é necessário esperar este processo de dopagem estabilizar e a curva de condutividade parar de se deslocar.

### 4.3 Exposição da amostra à atmosfera de oxigênio

É bem conhecido que após os processos de litografia, ainda permanecem resíduos de PMMA sobre o dispositivo. A fim de garantir uma maior limpeza da amostra, inserimos um fluxo de  $\text{Ar}/\text{H}_2 - 10\%$  na câmara com o dispositivo, expondo-o a  $230^\circ\text{C}$ , durante 12h. Após este procedimento, o ponto de neutralidade de cargas desloca-se para valores de  $V_G$  ainda mais negativos [81] e a amostra apresenta uma resposta melhor à adsorção de moléculas de oxigênio. Após o procedimento para a limpeza de PMMA mencionado acima, foi realizado um novo condicionamento da amostra a  $150^\circ\text{C}$  introduzindo-se um fluxo de Ar (650 sccm) por 7 horas, até que o ponto de neutralidade de cargas atingisse um valor fixo, em torno de  $-50\text{ V}$ , correspondendo a uma densidade de carga “intrínseca”  $n = 3.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . O valor de  $n$  foi calculado a partir da relação 2.20 obtida no capítulo 2.

Um estudo sistemático do efeito de adsorção e dessorção de  $\text{O}_2$  é realizado à temperatura constante de  $150^\circ\text{C}$ . Os resultados podem ser vistos na Fig.4.8 e os procedimentos experimentais são relatados como segue.

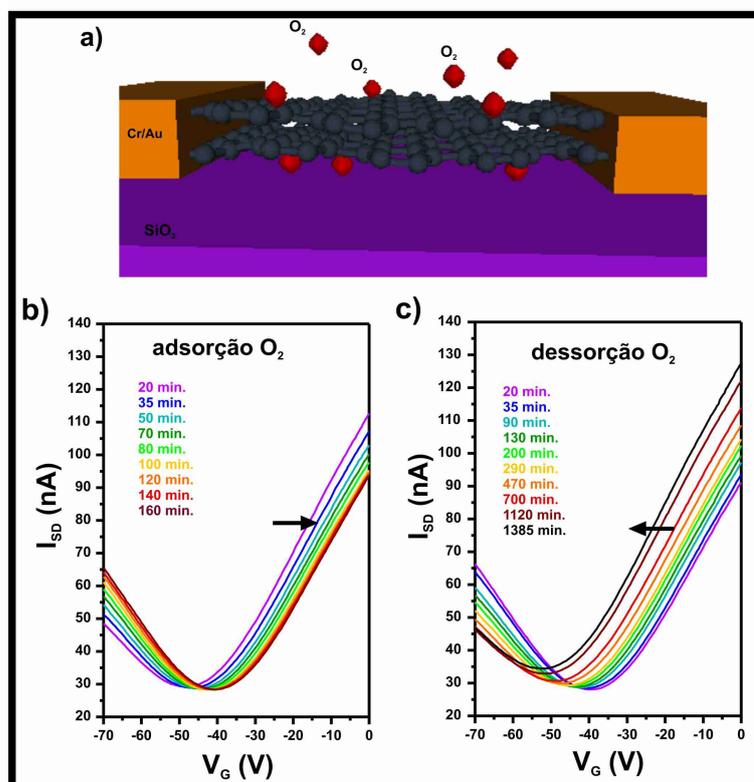


Figura 4.8: Exposição da bicamada de grafeno à atmosfera de oxigênio e  $150^\circ\text{C}$  de temperatura após limpeza de PMMA. Em a) o diagrama do dispositivo exposto ao gás  $\text{O}_2$ . Em b) a evolução temporal da curvas de transcondutância relativas à adsorção de  $\text{O}_2$  e em c) os dados relativos à dessorção.

Após a amostra atingir a situação estacionária para o CNP ( $V_{\text{CNP}} \sim -50 \text{ V}$ ), inserimos um fluxo de 5% de  $O_2$  em Ar, mantendo-se novamente o fluxo constante total de 650 sccm. A Fig.4.8 a) ilustra o diagrama do dispositivo de bicamada exposto às moléculas de  $O_2$ . Como pode ser visto em b), assim que o  $O_2$  começa a fluir, há a alteração da posição do ponto de neutralidade, das mobilidades dos portadores e do valor do mínimo de condutividade. Nota-se que  $V_{\text{CNP}}$  se move em direção a tensões de *gate* positivas, a mobilidade dos buracos aumenta e a mobilidade dos elétrons diminui. As medidas são realizadas em função do tempo até que o ponto de saturação seja alcançado ( $\sim 160 \text{ min.}$ ) e não sejam mais notadas variações nas propriedades elétricas da amostra. Esse conjunto de medidas é denominado **adsorção de oxigênio**, como indicado no gráfico.

O deslocamento do ponto de neutralidade de cargas em direção a  $V_G$ 's “menos negativos” indica que as moléculas de  $O_2$  levam a uma dopagem tipo-p para a bicamada. Isso pode ser explicado pelo fato de que, conforme já mencionado, impurezas no  $SiO_2$  levam a uma dopagem tipo-n para a bicamada antes da sua exposição ao oxigênio: devido a uma interação  $O_2/SiO_2$ /bicamada (que será descrita posteriormente), as moléculas de oxigênio são capazes de “roubar” elétrons excedentes da bicamada, levando à diminuição da dopagem tipo-n no material e conseqüentemente ao deslocamento do CNP para valores de tensões de *gate* menos negativas.

A Fig. 4.9 mostra a condutividade  $\sigma$  para alguns tempos de adsorção em função da densidade de carga  $n$ , facilitando a visualização dos efeitos relatados acima.

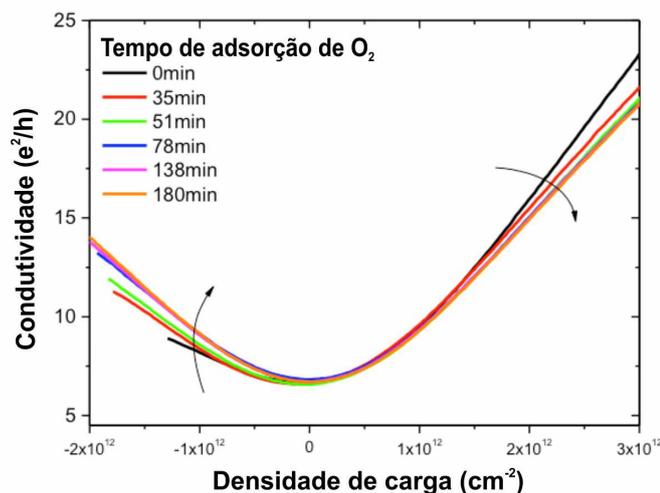


Figura 4.9: Condutividade em função da densidade de cargas no processo de adsorção de  $O_2$  na bicamada de grafeno.

A mobilidade de elétrons (buracos) é proporcional a  $\mu = \frac{d\sigma}{dV_G}(c_g)^{-1}$ , onde  $\sigma$  é a condutividade,  $c_g$  é a capacitância por unidade de área e  $V_G$  a tensão de *back gate* aplicada, relacionada à densidade de carga por:  $n = \frac{c_g}{e}\Delta V_G = \frac{c_g}{e}(V_G - V_{\text{CNP}})$ . Analisando a inclinação das curvas  $\sigma$  vs.  $n$  nota-se que há um aumento na inclinação para a condução por buracos ( $n < 0$ ) e uma diminuição na inclinação para a condução por elétrons ( $n > 0$ ), conforme também mostrado na Fig. 4.8.

Quando o fluxo de  $O_2$  é interrompido, o efeito reverso ocorre: há contínua dessorção das moléculas de oxigênio da amostra e o sistema recupera suas propriedades iniciais de mobilidades de portadores e dopagem "intrínseca", anteriores ao processo de adsorção. A esse conjunto de medidas denominamos **dessorção de oxigênio**, como indicado na Fig. 4.8 b). A reversibilidade encontrada sugere que não ocorrem processos de oxidação da bicamada como a formação de grupo epoxi (C-O), o que pode ser comprovado a partir da análise de espectroscopia Raman realizada após as medidas elétricas, indicada na Fig.4.10.

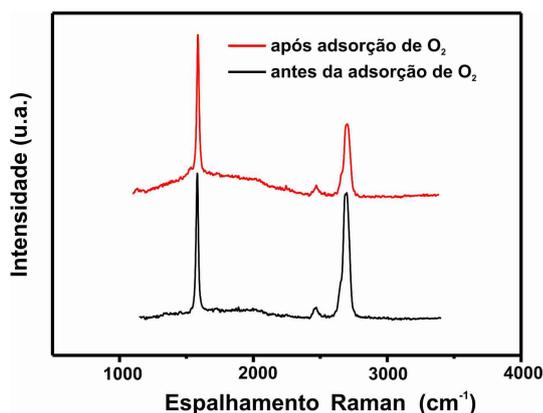


Figura 4.10: Espalhamento Raman para a bicamada de grafeno antes e após a exposição às moléculas de  $O_2$ .

Note que não há banda D significante em torno de  $1300\text{ cm}^{-1}$  tanto para a bicamada original quanto para a bicamada após os processos de exposição ao  $O_2$  e aquecimento da amostra, concluindo-se que a qualidade do grafeno não é comprometida após as medidas elétricas.

Na Fig.4.11 são mostrados simultaneamente os deslocamentos do ponto de neutralidade de cargas a partir da curva inicial de referência, em função do tempo para os processos de adsorção e dessorção, realçando-se o efeito de reversibilidade presente. Neste ponto vale ressaltar dois aspectos importantes deste resultado. O primeiro deles consiste na diferença entre as curvas vermelhas e pretas.

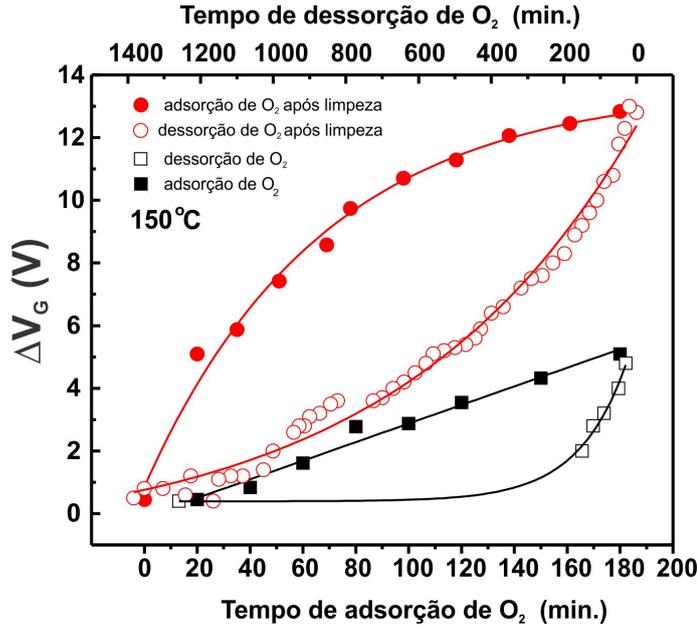


Figura 4.11: a) Deslocamento do ponto de Dirac em função do tempo para a adsorção e dessorção de O<sub>2</sub> à 150° C de temperatura.

As curvas pretas correspondem às medidas iniciais de  $I_{SD}$  vs.  $V_G$ , antes da limpeza do PMMA e as curvas vermelhas correspondem aos deslocamentos do ponto de neutralidade de cargas obtidos após a limpeza. Após a limpeza, o efeito da presença de oxigênio ocasionando o deslocamento do CNP é mais evidente, concluindo-se que o resíduo remanescente na amostra não dita uma regra fundamental nas propriedades elétricas observadas, ou seja, não é o responsável pela sensibilidade ao O<sub>2</sub>, o que é obviamente importante e desejado. O segundo aspecto está relacionado à escolha da temperatura de 150° C para a realização das medidas, que não foi uma escolha aleatória e será discutido a seguir.

### 4.3.1 Modelando a adsorção de O<sub>2</sub> na bicamada - Langmuir

Para um melhor entendimento dos comportamentos observados para o dispositivo, realizamos uma série de experimentos de adsorção de O<sub>2</sub> em função da temperatura. A Fig.4.12 mostra a dependência do deslocamento do ponto de neutralidade de cargas em relação à sua posição inicial de referência ( $\Delta V_G$ ) em função do tempo de adsorção de O<sub>2</sub>, para diferentes temperaturas. A cinética da interação entre a bicamada de grafeno e as moléculas de oxigênio pode ser entendida a partir de uma análise mais detalhada dos resultados da Fig. 4.12.

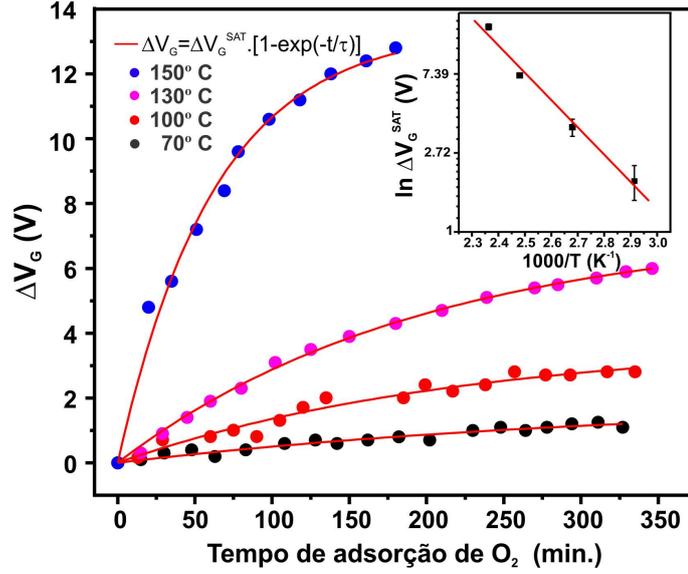


Figura 4.12: Deslocamento do ponto de neutralidade de cargas (CNP) em função da adsorção de  $O_2$  para diferentes temperaturas. Os ajustes mostrados pelas linhas vermelhas contínuas referem-se ao modelo de adsorção de Langmuir de primeira ordem utilizado.

A primeira característica a ser notada é que à temperatura ambiente (até  $70^\circ\text{C}$ ) há somente uma discreta interação entre o oxigênio e a bicamada de grafeno. Interessantemente, à medida em que a temperatura aumenta, o deslocamento do ponto de neutralidade de cargas torna-se mais evidente, indicando se tratar de um processo termicamente ativado. Esse comportamento é contraintuitivo uma vez que seria esperado um processo de adsorção à temperatura ambiente e em contrapartida, uma dessorção à altas temperaturas. Esta é a primeira indicação de que um processo de interação mais complexo entre  $O_2$ /bicamada se faz presente.

A segunda característica a ser notada é que a dopagem tipo-p resultante desta interação satura, indicando que há um número limitado de sítios de interação entre a bicamada e as moléculas de  $O_2$ . Esse comportamento pode ser descrito por um modelo Langmuir de adsorção descrito como segue.

Assumindo que a dopagem é proporcional ao número de sítios de interface em que há transferência de carga entre  $O_2$  e grafeno, o deslocamento do CNP pode ser descrito pela expressão:

$$\Delta V_G(t) = \Delta V_G^{SAT} [1 - e^{-\frac{t}{\tau}}], \quad (4.3)$$

onde  $\Delta V_G^{SAT}(t)$  corresponde ao número máximo de sítios de interação e  $\frac{1}{\tau}$  é a constante da taxa de reação característica, também denominada  $k$ .

Nos modelos usuais de adsorção em superfícies, a constante de taxa depende da pressão parcial de gás e pode ser termicamente ativada. Note entretanto que, em nosso caso, a escala de tempo para a saturação é grande, da ordem de dezenas de minutos. Isso sugere que a transferência de carga observada não pode ser atribuída à simples adsorção física (fisissorção) de moléculas de  $O_2$  na bicamada, uma vez que a saturação dos sítios devido à fisissorção deveria ocorrer rapidamente, dada a alta pressão parcial de gás oxigênio utilizada nos experimentos (0.05 atm) [82, 83]. Além disso, é bem conhecido que a fisissorção de  $O_2$  nas superfícies basais do grafite ou de nanotubos de carbono de paredes únicas (SWCNTs) não resulta em transferência de carga [83, 84]. Embora tenha sido comumente observada uma dopagem tipo-p em dispositivos de SWCNTs expostos às moléculas (ou atmosfera) de  $O_2$ , ela não tem suas origens na adsorção física à superfície do tubo e ocorre devido à interação de  $O_2$  com defeitos ou sítios interfaciais de contato [85]. Em contrapartida, as mudanças observadas em nossos experimentos devido à exposição de  $O_2$  são completamente reversíveis e não geram sítios defeituosos conforme confirmado pela ausência de banda D no espectro Raman para os dispositivos expostos. Em outras palavras, não há evidência para a quimissorção de  $O_2$  nas superfícies de grafeno (tais como oxidação ou dissociação de  $O_2$  seguida de formação de grupos epoxi) e qualquer adsorção química de  $O_2$  que porventura seja favorecida na interface metal/bicamada não afeta significativamente as propriedades do dispositivo [86].

A interpretação de que o  $O_2$  fisicamente adsorvido ao grafeno não contribui para a dopagem tipo-p é também confirmada pela dependência das curvas de adsorção com a temperatura, como mostrado na Fig. 4.12. Caso a fisissorção de  $O_2$  resultasse em dopagem, o aquecimento da amostra levaria à diminuição de tal efeito, uma vez que promove a dessorção. Isto é, o número de sítios de interação seria reduzido, entretanto vemos que a dopagem por  $O_2$  aumenta com o aumento da temperatura. Essas evidências combinadas sugerem que os sítios de interação ativos de  $O_2$  (aqueles que levam à transferência de carga e então à dopagem) estão localizados na interface grafeno/ $SiO_2$  e não na superfície não protegida (superior) de grafeno, de modo que em nosso caso, a taxa de reação deve ser dominada pela difusão lenta das moléculas de  $O_2$  para dentro da interface grafeno/ $SiO_2$ .

Ryu *et al.*, em estudos *in situ* de Raman, observaram efeitos semelhantes de reversibilidade para uma monocamada de grafeno sobre  $SiO_2$  sujeita à exposição de  $O_2$ . Os autores atribuíram o efeito de transferência de carga como proveniente das moléculas de  $O_2$  na interface

grafeno/ $SiO_2$  [87]. Os autores derivaram uma possível explicação do trabalho de Van Driel *et al.* [88], que mostrou que  $O_2$  e outros gases podem ser eletrostaticamente atraídos para as cargas acumuladas na superfície de  $SiO_2$ . Em uma segunda etapa, as moléculas de  $O_2$  ligadas poderiam agir como centros aceitadores de elétrons, promovendo a dopagem tipo-p a partir de uma transferência parcial de carga do grafeno e simultaneamente afetando as mobilidades de elétrons e buracos como será discutido mais adiante.

Enfim, vemos que a expressão 4.3 provê um bom ajuste para as curvas da Fig. 4.12, para todas as temperaturas. Os valores obtidos para  $\Delta V_G^{SAT}$  mostram um comportamento do tipo Arrhenius, termicamente ativado, com energia de ativação de 0.3 eV, como indicado no *inset* da figura. Baseados nessas observações, os resultados podem ser interpretados atribuindo-se a formação de sítios termicamente ativados ao processo de enrugamento da bicamada, o que levaria à entrada de  $O_2$  na interface bicamada/ $SiO_2$  e a conseqüente formação de um complexo bicamada/ $O_2$ / $SiO_2$  que resulta em transferência de carga. Apesar da coerência do modelo, mais estudos são necessários para a confirmação exata do mesmo.

### 4.3.2 Análise das mobilidades e mínimo de condutividade

Neste ponto vale retomar e ressaltar duas características gerais importantes das curvas de condutividade para o grafeno e bicamadas na presença de agentes externos, ilustradas na Fig. 4.13.

Caso a única alteração observada nas curvas de condutividade fosse o deslocamento horizontal do ponto de neutralidade de cargas (como indicado em *a*), poderíamos dizer que o único papel do agente externo é provocar uma dopagem extrínseca do material, resultando em uma simples transferência de carga. Caso houvesse uma modificação da inclinação das curvas de condutividade (como indicado em *b*), o agente externo estaria atuando como um centro espalhador, alterando e em geral diminuindo a mobilidade  $\mu$  dos portadores de carga, conforme descrito no capítulo 3. Analisando agora as curvas experimentais de condutividade *vs.*  $V_G$  obtidas neste trabalho (ver Fig. 4.8) podemos notar que: na presença de moléculas de  $O_2$ , há um deslocamento horizontal do mínimo de condutividade ( $\sigma_{min}$ ) da bicamada para ambos os processos de adsorção e dessorção, análogo ao ilustrado em *a*) na Fig. 4.13.

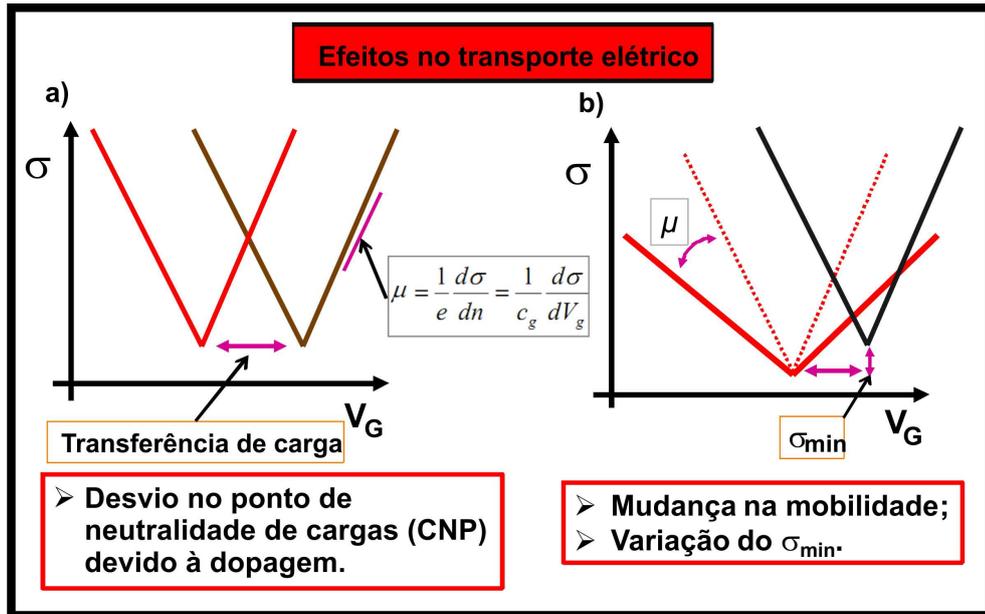


Figura 4.13: Mudanças nas curvas de condutividade  $\sigma$  vs. tensão de *gate*  $V_G$  para o grafeno (e bicamada de grafeno) em decorrência de dois fatores distintos: a) dopagem extrínseca por agentes externos que resulta em deslocamento horizontal do ponto de neutralidade de cargas e b) mudança na inclinação das curvas de condutividade, correspondendo à alteração das mobilidades  $\mu$  dos portadores; e mudança na posição vertical de  $\sigma_{\min}$ . Os efeitos ilustrados em b) remetem à presença de centros espalhadores no sistema. A análise é idêntica para as curvas de uma bicamada de grafeno, exceto pelo fato de que as curvas de condutividade são parabólicas.

Este efeito sugere simplesmente que há uma transferência de carga da bicamada, como resultado de uma dopagem extrínseca. As razões dessa dopagem foram discutidas na seção anterior e são decorrentes de interações no complexo bicamada/ $O_2/SiO_2$ .

A segunda característica presente em nossas curvas é mais intrigante e refere-se à mudança na inclinação das curvas de condutividade, correspondendo à alteração das mobilidades  $\mu$  dos portadores de carga, como ilustrado em b). Essa característica é um dos pontos mais marcantes da teoria de transporte difusivo de Boltzmann por espalhamento aplicada ao grafeno e descrita no capítulo 3. Além disso, nota-se o deslocamento vertical do mínimo de condutividade ( $\sigma_{\min}$ ) que também é um dos efeitos presentes nas teorias de espalhamento.

Ou seja, estamos diante de um problema mais complexo e a partir de uma análise superficial da situação, poderíamos dizer que as moléculas de  $O_2$  atuam tanto transferindo carga da bicamada, quanto como centros espalhadores dos portadores de carga da bicamada.

A fim de ter uma ideia mais clara sobre esses efeitos, apresentamos a seguir as mudanças para as mobilidades de buracos e elétrons assim como o comportamento também reversível para o mínimo de condutividade obtido no ponto de neutralidade de cargas (CNP) para os processos

de adsorção e dessorção. Os resultados podem ser vistos na Fig. 4.14. Como pode ser notado pela análise dos gráficos em a) e b), a exposição da amostra às moléculas de  $O_2$  leva a um significativo aumento da mobilidade dos buracos de 600 para  $1200 \text{ cm}^2/V.s$  e a uma diminuição da mobilidade de elétrons na bicamada de grafeno de 1800 para  $1450 \text{ cm}^2/V.s$ , seguida de um comportamento aproximadamente constante.

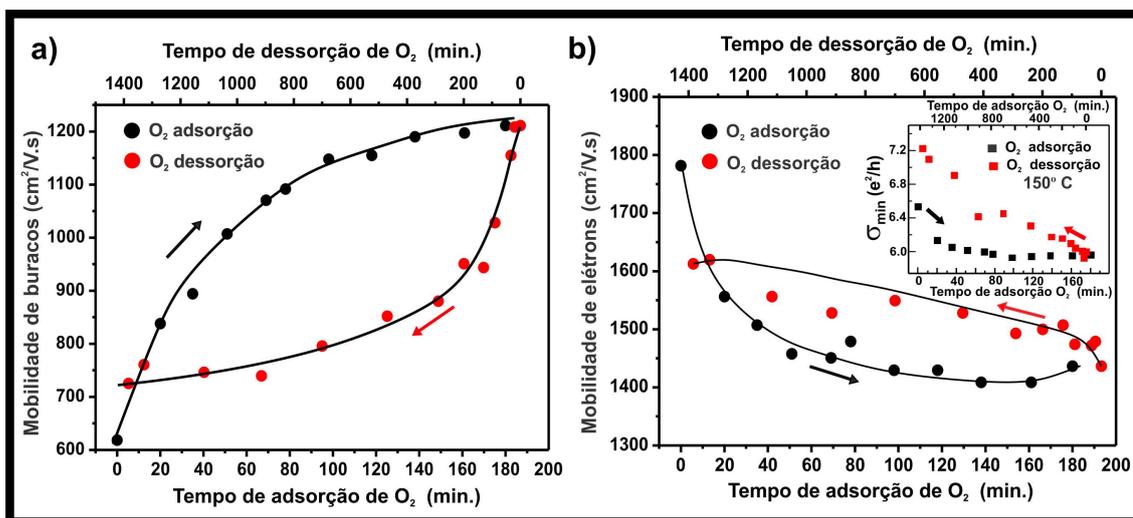


Figura 4.14: Mudanças nas mobilidades de elétrons e buracos em função da (de)adsorção de  $O_2$ . O *inset* mostra o comportamento reversível para o mínimo de condutividade. As linhas pretas mostradas são apenas guias para os olhos.

As mobilidades de efeito de campo são assumidas como independentes da tensão de *gate* e como já mencionado, foram obtidas das curvas experimentais de condutividade  $\sigma$  vs.  $V_G$ , de acordo com a expressão :

$$\mu = \frac{d\sigma}{dV_G} \cdot \frac{1}{c_g}, \quad (4.4)$$

onde  $c_g$  é a capacitância de *back-gate* por unidade de área, calculada no regime linear da curva.

Os resultados mostram portanto que a exposição da bicamada de grafeno às moléculas de oxigênio gera uma mudança **assimétrica** nas mobilidades de elétrons e buracos, de modo que é necessário reavaliar a conclusão superficial de que o  $O_2$  é de fato a única impureza que age como centro espalhador do sistema. Caso fosse, deveria haver uma queda na mobilidade de **ambos** os portadores, conforme descrito no capítulo 3 pela relação  $\mu = \frac{C}{n_{imp}}$ , onde  $n_{imp}$  é a concentração de impurezas (agentes externos) no sistema. Vale lembrar entretanto, que centros espalhadores de curto alcance são capazes de introduzir estados de impurezas acima ou abaixo do CNP de

modo que, quando a energia de Fermi dos elétrons se aproxima do nível de energia da impureza, o espalhamento é bastante forte para um tipo de portador, limitando sua mobilidade [72, 73].

Neste contexto, nossos resultados ressaltam a possibilidade de que as duas fontes de espalhamento são relevantes no problema em questão: espalhamento de longo alcance por impurezas carregadas e espalhamento ressonante de curto alcance. A complexidade vem do fato de que as equações para a condutividade ( $\sigma$ ) na presença de centros espalhadores carregados (longo alcance) e ressonantes (curto alcance) apresentadas no capítulo 3, revelam que os dois mecanismos de espalhamento geram a mesma dependência linear com  $V_G$  ( $\sigma \propto n$ ) para a bicamada, dificultando a diferenciação apenas pela análise das curvas experimentais de condutividade. Além disso, é preciso identificar o real papel das moléculas de  $O_2$  na alteração das propriedades de transporte da bicamada: *o  $O_2$  é o principal centro espalhador do sistema ou há algo mais envolvido? De que tipo são esses centros espalhadores?* Nosso objetivo a partir de agora será identificar as contribuições de cada um desses mecanismos no presente estudo, a partir de algumas hipóteses, análise teórica e um modelo fenomenológico semiquantitativo.

Como previamente discutido no modelo de adsorção, as moléculas de  $O_2$  são incorporadas entre a base da bicamada e o substrato e provavelmente ligadas a sítios de  $SiO_2$  criados devido ao processo de aquecimento da amostra. De acordo com nosso entendimento e embasados em referências correlacionadas, essas moléculas localizadas em tal interface alterariam as propriedades elétricas da bicamada, provocando:

1. a diminuição da influência de centros espalhadores tais como defeitos no substrato, corrução ou impurezas carregadas. Ou seja, os resultados experimentais nos indicam que o oxigênio não atua como o principal centro espalhador. Dessa forma as moléculas de  $O_2$  atuam como centros de blindagem, como previsto teoricamente por Huang e Das Sarma [89, 90].
2. aumento da distância média entre as impurezas do substrato e os portadores da bicamada.

Note porém que os dois efeitos acima citados deveriam contribuir para um aumento da mobilidade de ambos os portadores: elétrons e buracos, o que não ocorre conforme os resultados apresentados. Dessa forma faz-se necessário avaliar a contribuição de uma segunda fonte de espalhamento, proveniente de um mecanismo ressonante, em que um defeito (impureza, átomo

substitucional, vacância, etc.) gera níveis eletrônicos próximos ao ponto de neutralidade de cargas [73, 91, 92].

## Embasamento teórico - Cálculos DFT

Visando um melhor entendimento sobre a assimetria encontrada para as mobilidades de elétrons e buracos na bicamada, cálculos teóricos DFT (*pseudopotential density functional theory*) de estrutura de bandas polarizadas por *spin* foram realizados, em colaboração com os Professores Mário Mazzoni e Hélio Chacham do Depto. de Física da UFMG. Os cálculos foram implementados pelo programa SIESTA e utilizam um funcional de correlação de troca recente que leva em consideração as interações de van der Waals de uma maneira autoconsistente [93, 94, 95].

A Fig.4.15 a) ilustra a célula estendida para o modelo do sistema em sua geometria completamente relaxada e consiste basicamente da superfície 001 da fase alfa de quartzo (silício em amarelo) com terminação completa em oxigênio (em vermelho), para se evitar efeitos de *dangling bonds*.

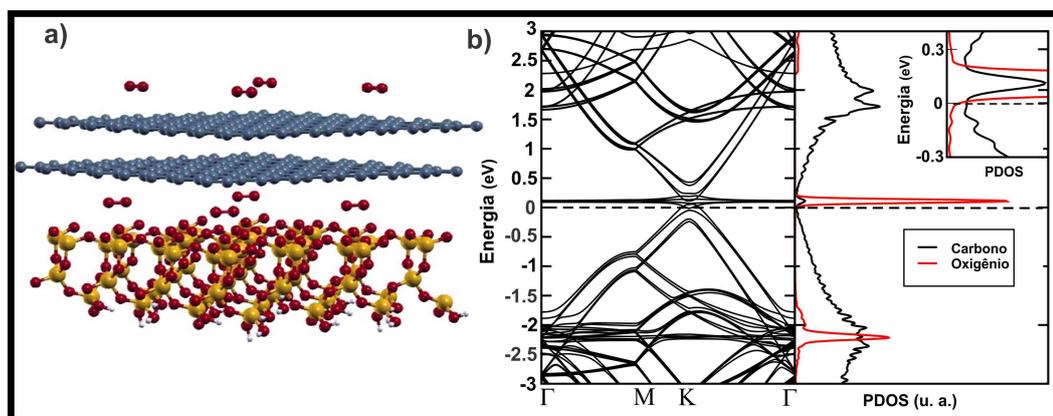


Figura 4.15: a) Célula estendida em sua geometria completamente relaxada para o sistema que consiste em  $SiO_2$  reconstruído e moléculas de  $O_2$  incorporadas acima e abaixo da bicamada. Em cinza, amarelo, vermelho e branco temos respectivamente, átomos de: carbono, silício, oxigênio e hidrogênio. b) Painel da esquerda: estrutura de bandas para o sistema descrito em a). Para facilitar a visualização as duas componentes de *spin* não estão distinguidas. O nível de Fermi é indicado pela linha pontilhada. Painel da direita: densidade de estados projetada em que as linhas pretas e vermelhas indicam respectivamente as contribuições para carbono e oxigênio. O *inset* mostra um *zoom* na região bem próxima ao nível de Fermi.

Sobre a estrutura encontra-se a bicamada de grafeno. Moléculas de  $O_2$  estão localizadas na interface bicamada- $SiO_2$  e também no topo da bicamada. O painel esquerdo na Fig.4.15 b)

mostra a estrutura de bandas correspondente para o sistema ilustrado em a) e o nível de Fermi é indicado pela linha pontilhada no nível 0 de energia. O painel da direita mostra a densidade de estados projetada e indica os níveis de energia introduzidos pelo oxigênio, que consistem em um conjunto de estados menos dispersivos (em vermelho) e localizados acima e próximos ao nível de Fermi. Note, que na região do CNP há uma superposição mais significativa dos estados de oxigênio com os de carbono (a polarização de *spin* não está indicada na figura).

Essa característica pode ser melhor avaliada no *inset* superior da figura, com um *zoom* da região do CNP. Há um certo grau de hibridização entre os orbitais de carbono e oxigênio, sobretudo para energias positivas. Este efeito decai rapidamente para energias abaixo do nível de Fermi, **indicando a importância de um mecanismo de espalhamento ressonante para o sistema na condição de dopagem tipo-n.**

Em outras palavras, a superposição de orbitais encontrada acima do ponto de neutralidade é uma fonte de espalhamento ressonante que contribui para a diminuição da mobilidade de elétrons exatamente quando a tensão de *gate* leva o nível de Fermi do sistema para essa faixa de energia. Em contrapartida, os estados abaixo do CNP são basicamente do tipo-C, de modo que a contribuição dos orbitais tipo-O são negligenciáveis na análise. A mesma fenomenologia é observada mesmo quando um modelo mais simples é empregado, no caso em que o substrato é removido e somente as moléculas de  $O_2$  estão presentes. Ainda assim, a presença do substrato é importante para entender o aumento observado para a mobilidade de buracos nos dados experimentais.

Recentemente, Ferreira e colaboradores reportaram um modelo unificado para o transporte em monocamada e bicamada de grafeno baseado em espalhadores ressonantes, onde foi sugerido que a origem de tais centros espalhadores estaria na adsorção de hidrocarbonetos na superfície do grafeno [92]. Além disso, Wehling *et al.* teoricamente previram que se um estado ressonante é criado acima/abaixo ao ponto de neutralidade de cargas, seria esperada uma assimetria entre as mobilidades de elétrons e buracos [73]. Neste contexto, nossos resultados teóricos e experimentais claramente demonstram que espécies externas adsorvidas podem ser responsáveis pela fonte de espalhamento ressonante, inserindo um efeito assimétrico na mobilidade dos portadores de carga.

### 4.3.3 Análise semiquantitativa do modelo

#### Processo de adsorção

As seções anteriores introduziram os principais resultados gerais deste trabalho que culminam na contribuição simultânea dos dois processos de espalhamento de portadores de carga no mecanismo de transporte para a bicamada exposta a  $O_2$  - espalhamento por impurezas de longo alcance e espalhamento ressonante. Visando uma análise mais quantitativa e fenomenológica da contribuição individual de cada um desses processos para a assimetria das mobilidades, será apresentado a seguir um modelo que permite um ajuste aos dados experimentais obtidos. Para tanto, é necessária a retomada das duas hipóteses/embasamentos utilizados:

1. A adsorção de oxigênio na região de interface bicamada/substrato contribui para o aumento de ambas as mobilidades dos portadores - elétrons e buracos - que ocorre devido ao efeito de blindagem das impurezas provenientes do substrato.
2. Os estados ressonantes, localizados acima e próximos ao ponto de neutralidade de cargas são responsáveis pela diminuição da mobilidade de elétrons, sendo um efeito que compete com o mecanismo descrito no item 1.

Nesta etapa também serão utilizados os embasamentos dados pelos trabalhos de das Sarma [89] e Ferreira [92] para os modelos de espalhamento de longo alcance por impurezas carregadas e espalhamento ressonante de curto alcance, respectivamente. Para ambos os casos, tendo como base as equações de transporte difusivo de Boltzmann, as condutividades encontradas para uma bicamada de grafeno são lineares com a densidade de carga ( $\sigma \propto n$ ) e as mobilidades são independentes da concentração de carga e inversamente proporcionais à concentração de impurezas  $n_{\text{imp}}$ , levando à relação  $\mu = C/n_{\text{imp}}$ , como já mencionado no capítulo 3.

Conforme descrito pelo modelo de adsorção de  $O_2$  na seção 4.3.1, o deslocamento do ponto de neutralidade de cargas é dado por  $\Delta V_G(t) = \Delta V_G^{SAT}[1 - \exp(-kt)]$ , onde a taxa de reação  $k$  pode ser representada pela constante de tempo  $1/\tau$ . Aplicando o item 1 acima descrito, espera-se que a adsorção de  $O_2$  leve a um número de impurezas de longo alcance  $n_{\text{imp}}$  que varie com o tempo e que é dado por duas contribuições:

- as impurezas do substrato ( $n_{SiO_2}$ ), que são assumidas diminuir a uma mesma taxa que o efeito gerado pela adsorção de  $O_2$ :  $\frac{dV_G}{dt} = \frac{1}{\tau}[\exp(\frac{-t}{\tau})]$

- moléculas de oxigênio agindo como impurezas, com um valor de saturação dado por  $n_{O_2}^{SAT}$

De acordo com as referências [96, 97], pode-se correlacionar diretamente o deslocamento do ponto de neutralidade de cargas ( $\Delta V_G$ ) com o número de moléculas de oxigênio tratadas como impurezas, através da relação  $n_{O_2} = \frac{c_g}{e} \Delta V_G$ . O gráfico correspondente a  $n_{O_2}$  está mostrado na Fig. 4.16 a) e foi obtido a partir do gráfico da Fig.4.12 para 150° C de temperatura. Dessa forma, a dependência temporal do número de impurezas de  $O_2$  pode ser analiticamente dada por  $n_{O_2} = n_{O_2}^{SAT} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$ , com a correspondência  $n_{O_2}^{SAT} = \frac{c_g}{e} \Delta V_G^{SAT}$ . A qualidade do ajuste obtido com esta última equação está mostrada em vermelho na Fig. 4.16 a).

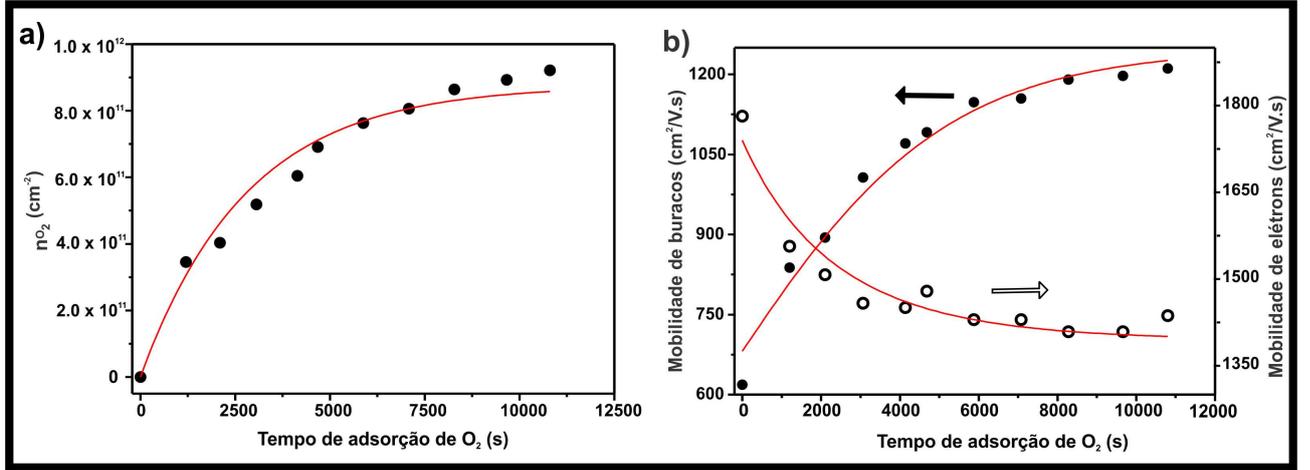


Figura 4.16: a) Dependência temporal do número de impurezas de  $O_2$  adsorvidas. O ajuste utilizado é baseado na expressão  $n_{O_2} = n_{O_2}^{SAT} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$ . b) Mobilidades de buracos e elétrons em função do tempo de adsorção de  $O_2$ . Os ajustes foram obtidos a partir das equações 4.7, 4.8 e 4.9.

Portanto, a concentração total de impurezas é dada por:

$$n_{imp} = n_{SiO_2}^0 (e^{-\frac{t}{\tau}}) + n_{O_2}^{SAT} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \quad (4.5)$$

onde  $n_{SiO_2}^0$  é o valor inicial do número de impurezas no substrato de  $SiO_2$ .

Se então introduzirmos a Eq. 4.5 para  $n_{imp}$  na expressão  $\mu = C/n_{imp}$  mencionada no início desta seção, teremos que a **mobilidade de buracos** poderá ser escrita como:

$$\mu_h = \frac{C}{n_{SiO_2}^0 (e^{-\frac{t}{\tau}}) + n_{O_2}^{SAT} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})} = \frac{1}{Ae^{-\frac{t}{\tau}} + B(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})} \quad (4.6)$$

A Fig. 4.16 b) mostra os dados experimentais para dependência temporal da mobilidade de buracos (pontos pretos cheios) ajustada pela equação 4.6. É importante dizer que o ajuste foi obtido utilizando-se o mesmo valor de  $\tau$  encontrado para o ajuste de  $n_{O_2}$  em a). Dessa forma, utilizamos apenas dois parâmetros para o ajuste. Além disso, o valor obtido para a constante C [ $\sim 1015(V.s)^{-1}$ ] tem a mesma ordem de grandeza de outros valores encontrados na literatura [90, 97].

Vamos agora avaliar a dependência temporal da mobilidade de elétrons. Conforme discutido em nosso modelo teórico, a mobilidade dos elétrons deverá ser afetada por uma combinação superposta dos dois efeitos de espalhamento: ressonante - de curto alcance e por impurezas carregadas - de longo alcance. Em casos como estes, pode-se aplicar a regra de Matthiessen para a mobilidade resultante, escrita como:

$$\frac{1}{\mu_e} = \frac{1}{\mu_{\text{imp}}} + \frac{1}{\mu_{\text{res}}}, \quad (4.7)$$

em que  $\mu_{\text{imp}}$  e  $\mu_{\text{res}}$  são as mobilidades originadas dos mecanismos de espalhamento por impurezas carregadas e ressonante, respectivamente. A primeira ( $\mu_{\text{imp}}$ ) tem a mesma dependência temporal já descrita anteriormente e a mesma forma apresentada pela mobilidade de buracos. A segunda ( $\mu_{\text{res}}$ ) acompanhará naturalmente a dependência temporal da adsorção de  $O_2$ , de modo que podemos escrever:

$$\mu_{\text{imp}} = \frac{D}{Ae^{-\frac{t}{\tau}} + B(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})} \quad (4.8)$$

$$\mu_{\text{res}} = \frac{E}{(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})}, \quad (4.9)$$

em que A, B e  $\tau$  são as mesmas constantes já descritas e D e E são as constantes de proporcionalidade relacionadas a  $\mu_{\text{imp}}$  e  $\mu_{\text{res}}$ , respectivamente. É importante dizer que D deve ser diferente de C uma vez que elétrons e buracos terão em geral diferentes seções de choque de espalhamento. O resultado do ajuste, utilizando-se as equações combinadas 4.7, 4.8 e 4.9, pode ser visto na Fig. 4.16 b) para a mobilidade de elétrons (ajuste aos círculos não preenchidos). O ajuste é bem satisfatório, utilizando somente 2 parâmetros adicionais D e E.

Baseados nos resultados dos ajustes feitos com o modelo fenomenológico proposto, fica evidente que o comportamento experimental da mobilidade dos elétrons só pode ser explicado se

levarmos em consideração a contribuição de ambos os mecanismos de espalhamento (curto e longo alcance), provendo suporte adicional para os cálculos teóricos que previram o comportamento assimétrico para os centros ressonantes de  $O_2$  em relação ao ponto de neutralidade de cargas.

### Processo de dessorção

O processo de dessorção também foi analisado quantitativamente de acordo com o modelo anteriormente proposto. Na dessorção, a dependência do número de impurezas provenientes do  $O_2$  deve agora ser dado por  $n_{O_2} = n_{O_2}^{SAT} e^{(-t/\tau)}$ , onde  $n_{O_2}^{SAT}$  é a condição de saturação originada do processo final de adsorção. A Fig. 4.17 a) mostra o ajuste aos resultados experimentais a partir da equação anterior, provendo aproximadamente o mesmo valor para  $n_{O_2}^{SAT}$  encontrado na adsorção ( $\sim 9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ).

Foi encontrada uma constante de tempo bem maior se comparada ao processo de adsorção ( $\tau_{des} = 33469 \text{ s}$ ;  $\tau_{ads} = 2800 \text{ s}$ ) o que é esperado uma vez que o processo de dessorção de  $O_2$  se dá de forma mais lenta. Desta forma, a concentração total de impurezas resultante do processo de dessorção é dada por:

$$n_{imp} = n_{O_2}^{SAT} e^{\frac{-t}{\tau}} + n_{SiO_2}^0 (1 - e^{\frac{-t}{\tau}}) \quad (4.10)$$

onde  $n_{SiO_2}^0$  é o valor inicial do número de impurezas no substrato de  $SiO_2$ . A mobilidade de buracos pode então ser dada por:

$$\mu_h = \frac{C}{n_{O_2}^{SAT} e^{\frac{-t}{\tau}} + n_{SiO_2}^0 (1 - e^{\frac{-t}{\tau}})} = \frac{1}{B e^{\frac{-t}{\tau}} + A (1 - e^{\frac{-t}{\tau}})} \quad (4.11)$$

A Fig. 4.17 b) mostra o ajuste para os resultados experimentais obtidos para a dessorção, utilizando-se a Eq. 4.11 para a mobilidade de buracos (pontos pretos cheios). Novamente enfatizamos que o mesmo valor de  $\tau$  obtido no ajuste da curva em a) foi utilizado na Eq. 4.11, de modo que apenas 2 parâmetros de ajuste foram utilizados. O valor obtido para  $n_{SiO_2}^0$  ( $\sim 1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) é aproximadamente o mesmo que o encontrado para o processo de adsorção, assim como o valor obtido para a constante  $C$  [ $\sim 10^{15} \text{ (V.s)}^{-1}$ ].

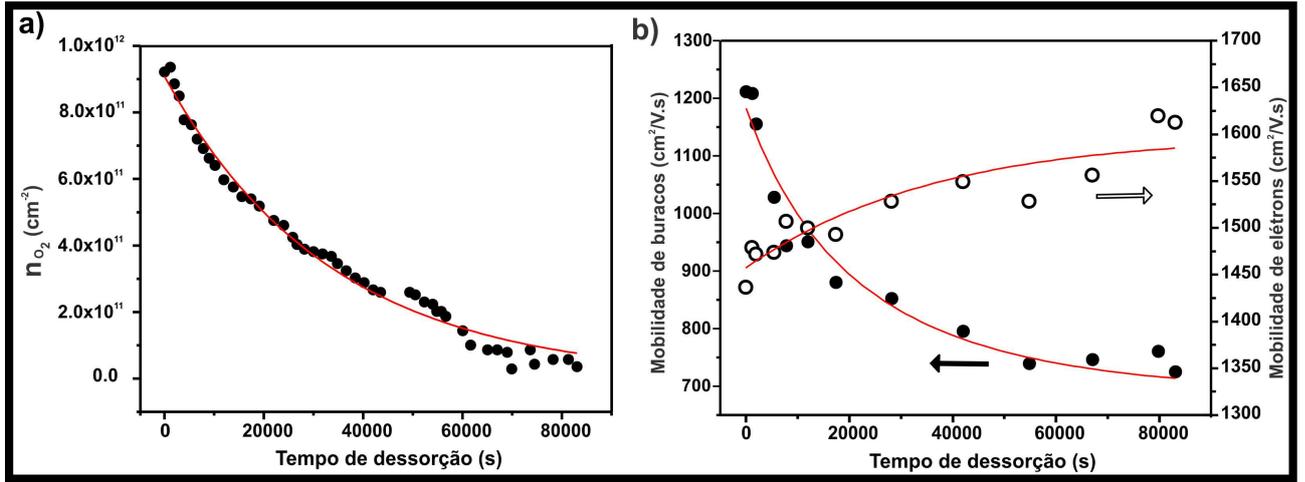


Figura 4.17: a) Dependência temporal do número de impurezas de  $O_2$  desorvidas em função do tempo de desorção. O ajuste utilizado é baseado na expressão  $n_{O_2} = n_{O_2}^{SAT} e^{-\frac{t}{\tau}}$ . b) Mobilidades de buracos e elétrons em função do tempo de desorção de  $O_2$ . Os ajustes foram obtidos a partir das equações 4.7, 4.11 e 4.9.

Finalmente, a dependência temporal para a mobilidade de elétrons no processo de desorção é encontrada. De acordo com o modelo teórico proposto, há um mecanismo de espalhamento ressonante que se superpõe ao espalhamento por impurezas de longo alcance, de modo que podemos novamente aplicar a regra de Matthiessen  $\frac{1}{\mu_e} = \frac{1}{\mu_{imp}} + \frac{1}{\mu_{res}}$  (Eq. 4.7).  $\mu_{imp}$  terá a mesma dependência que a mobilidade de buracos, como descrito acima, enquanto  $\mu_{res}$  acompanhará a dependência temporal da desorção de  $O_2$ . Podemos então escrever:

$$\mu_{imp} = \frac{D}{B e^{-\frac{t}{\tau}} + A(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})} \quad (4.12)$$

$$\mu_{res} = \frac{E}{e^{-\frac{t}{\tau}}}, \quad (4.13)$$

em que A, B e  $\tau$  têm os mesmos valores dos ajustes anteriores e D e E são as constantes de proporcionalidade relacionadas a  $\mu_{imp}$  e  $\mu_{res}$  respectivamente (D deve ser novamente incluída devido às diferentes seções de choque de espalhamento para elétrons e buracos). O bom ajuste obtido para a mobilidade de elétrons (círculos não preenchidos) pode ser visto na Fig. 4.17 b). Vale ressaltar mais uma vez que os únicos parâmetros de ajuste são as constantes D e E e os valores obtidos para as mesmas ( $D \sim 2.3$  e  $E \sim 4 \times 10^{-4}$ ) são aproximadamente os mesmos que os encontrados no processo de adsorção, de modo que o modelo geral apresentado é bastante satisfatório.

### 4.3.4 Comparação com diferentes dispositivos

Os resultados apresentados foram qualitativamente reproduzidos em outro dispositivo de bicamada sob as mesmas condições de exposição aos gases e temperatura (dados não mostrados), sendo considerados portanto consistentes. Foi observado o mesmo comportamento assimétrico entre mobilidades dos portadores: aumento da mobilidade de buracos (resultante do efeito de blindagem das impurezas do substrato pelo  $O_2$  e/ou desacoplamento entre a bicamada e o  $SiO_2$  devido ao efeito de temperatura), concomitantemente a uma diminuição inicial da mobilidade de elétrons seguida de um comportamento aproximadamente constante (resultante da presença de centros espalhadores ressonantes).

Analogamente à bicamada de grafeno, cálculos teóricos (não mostrados) indicam que as moléculas de  $O_2$  também introduzem um conjunto de estados menos dispersivos diretamente acima do nível de Fermi em uma monocamada de grafeno. Além disso, uma vez que ambos os dispositivos (mono e bicamadas) são produzidos utilizando-se o  $SiO_2$  como substrato, ambos estão também sujeitos à influência das impurezas carregadas de interface. Conseqüentemente um comportamento semelhante é esperado para a monocamada, com a atuação simultânea dos dois mecanismos de espalhamento: de longo e curto alcance. Dados experimentais iniciais (não mostrados) foram obtidos pelo estudante de Mestrado Alisson Cadore [98] e confirmam o comportamento assimétrico esperado entre as mobilidades dos portadores.

## 4.4 Conclusões parciais

Os resultados experimentais e teóricos apresentados neste capítulo claramente demonstram que moléculas adsorvidas de uma fonte externa (no nosso caso moléculas de  $O_2$ ) em grafeno mono e bicamada geram dois efeitos distintos nas mobilidades de buracos e elétrons: (1) As moléculas adsorvidas originam impurezas ressonantes à energias pouco acima do ponto de neutralidade de cargas, resultando em uma assimetria para a mobilidade dos portadores de carga e (2) as moléculas simultaneamente provêm um efeito de blindagem de centros espalhadores de longo alcance do substrato na interface entre o substrato e a bicamada de grafeno. Os resultados apresentados originaram o trabalho intitulado “*Asymmetric Effect of Oxygen Adsorption on Electron and Hole Mobilities in Bilayer Graphene: Long- and Short-Range Scattering Mechanisms*”, publicado recentemente na revista ACS Nano [74]. Acreditamos que esta seja uma

contribuição importante na literatura, uma vez que até então não haviam sido reportados experimentalmente os efeitos da presença simultânea de centros espalhadores de longo e curto alcance em uma bicamada de grafeno.

Tentativas de reprodução das mesmas medidas em dispositivos de grafeno suspenso já encontram-se em andamento e maiores informações sobre a contribuição dos efeitos de espalhamento poderão ser obtidas.

---

# Produção de nanocanais em grafeno esfoliado e grafeno CVD

---

No capítulo 2 foram introduzidos alguns conceitos básicos sobre a formação de estreitamentos e nanoestruturas a partir da folha de grafeno. Neste capítulo são apresentados dois diferentes métodos de produção de nanocanais de grafeno. O primeiro foi desenvolvido no Brasil, em colaboração com a estudante de Mestrado Luciana Cambraia e consiste do uso de nanopartículas termicamente ativadas para a produção de cortes em grafenos esfoliados mecanicamente. O segundo foi desenvolvido durante o período de Doutorado Sanduíche, na Universidade de Cornell (Ithaca, NY-EUA) e consiste do esculpimento do grafeno CVD utilizando-se uma fonte de luz branca acoplada a um sistema óptico.

Para cada método são descritos em detalhes os processos experimentais adotados para a obtenção dos nanocanais assim como a caracterização dos mesmos. As particularidades de ambos são também discutidas e comparadas.

## 5.1 Produção de nanocanais em grafeno por nanopartículas de níquel e platina termicamente ativadas

### 5.1.1 Motivação

Estudos antigos já demonstraram o uso de nanopartículas de ferro, níquel e platina na produção de cortes em grafite [99, 100]. Segundo estes trabalhos o que ocorre é a hidrogenação catalítica do grafite em altas temperaturas, em que os átomos de carbono da rede são capturados pelas nanopartículas, reagem com  $H_2$  e produzem metano ( $CH_4$ ). Através deste processo, as nanopartículas se deslocam pelo material formando canais cuja largura está intimamente ligada

ao tamanho da partícula. Os cortes produzidos em grafite entretanto, não demonstraram a existência de uma orientação cristalográfica preferencial.

Em 2009, L. C. Campos (atualmente Prof. do Depto de Física da UFMG) e colaboradores demonstraram pela primeira vez a formação de cortes anisotrópicos em uma monocamada de grafeno, através da reação de hidrogenação catalítica por nanopartículas de níquel termicamente ativadas [101]. Com o uso desta técnica eles obtiveram cortes cristalográficos que não produzem cruzamentos entre outros cortes, formando assim as esperadas nanofitas de largura inferior a 10 nm. Os resultados típicos obtidos por eles estão mostrados na Fig. 5.1.

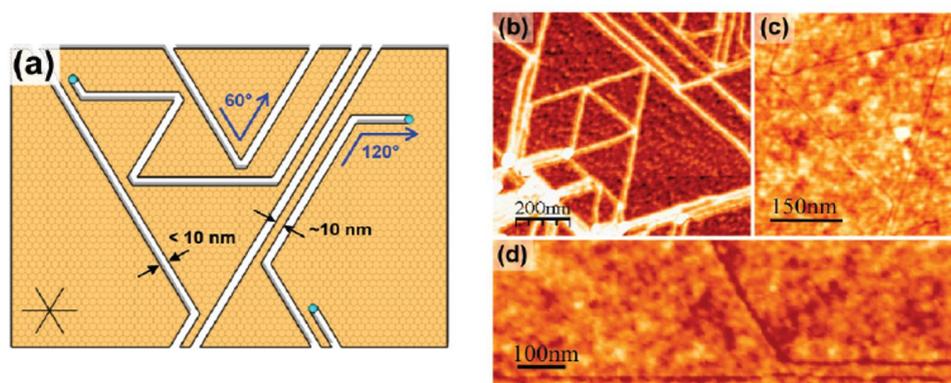


Figura 5.1: Produção de cortes em uma monocamada de grafeno devido à ação de nanopartículas de níquel termicamente ativadas. Em a) esquema mostrando as principais características de cortes cristalográficos em monocamadas. A quiralidade dos cortes é preservada pela existência apenas de reflexões em ângulos de  $60^\circ$  e  $120^\circ$ . Os cortes evitam se conectar, formando nanoestruturas geométricas separadas por *nanoconstrictions* ou nanofitas com larguras inferiores a 10 nm. (b) Imagem de fase de AFM mostrando a produção de nanoestruturas geométricas em uma monocamada. Apesar da aparência os cortes não se cruzam. (c) Imagens de altura de AFM mostrando um triângulo equilátero conectado com regiões adjacentes por *constrictions* e nanofitas. (d) Imagem de altura de AFM mostrando claramente que os cortes evitam se conectar, deixando sempre nanofitas entre cortes vizinhos [101].

Os cortes produzidos formam um mosaico de trincheiras cristalograficamente orientadas sobre os grafenos, como pode ser observado nas imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM)<sup>1</sup> (a-d). Os cortes provêm das nanopartículas que nucleiam-se preferencialmente nas bordas das folhas de grafeno e difundem cortando os grafenos numa direção preferencial. Em seu caminho, as nanopartículas de níquel (Ni) seguem direções retas e sofrem reflexões e desvios sempre mantendo ângulos bem definidos de  $60^\circ$  e  $120^\circ$ , que preservam a cristalografia dos cortes (ver Fig. 2.17 do capítulo 2).

<sup>1</sup>Para mais informações sobre a técnica, consultar o Apêndice 2 desta tese.

A Fig. 5.2 (a-b) reflete bem essa preservação da quiralidade das bordas, indicando que, em quase sua totalidade, os cortes têm a mesma direção cristalográfica devido aos ângulos específicos de suas reflexões.

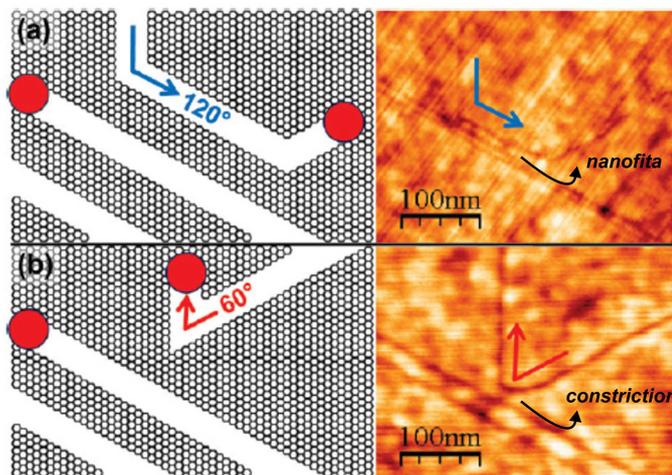


Figura 5.2: Criação de nanofitas cristalograficamente orientadas. Em (a) formação de nanofitas por duas reflexões consecutivas de  $120^\circ$ . Em (b) formação de *constriction* pela simples reflexão de uma nanopartícula ao aproximar-se de um corte existente.

A surpreendente característica desses cortes - de suas reflexões ocorrerem sem haver conexões com os cortes vizinhos, gerando *constrictions* ou nanofitas - também é evidenciada na Fig. 5.2. É ainda importante notar que as reflexões entre os cortes acontecem preferencialmente em distâncias pequenas, gerando nanofitas cristalográficas de larguras menores que 10 nm [102]. Esta é uma característica relevante pois há uma certa dificuldade em se produzir canais tão estreitos mesmo com o uso de técnicas avançadas de litografia.

Apesar do excelente trabalho produzido, algumas questões permaneceram em aberto. Uma delas é o fato de que a densidade de cortes obtida foi relativamente alta, não sendo possível contactar isoladamente uma nanofita para avaliação de suas propriedades elétricas. Outras perguntas tais como a origem do movimento das partículas, o porquê dos cortes não se cruzarem e a possibilidade de outros tipos de nanopartículas serem usadas foram motivações para a realização do presente trabalho. Neste contexto decidimos tentar reproduzir o trabalho de L. C. Campos, na expectativa de responder a algumas dessas perguntas e dar avanço a esse ambicioso trabalho.

A seguir estão descritos os processos de preparação das amostras envolvidos na produção de cortes em grafeno e grafeno de poucas camadas a partir de nanopartículas catalisadoras

de níquel (Ni) e platina (Pt). As etapas iniciais são idênticas independentemente do tipo de partícula utilizado.

### 5.1.2 Preparação das amostras

O processo de preparação das amostras para corte é bastante simples, mas exige muitos cuidados para se evitar a presença de resíduos orgânicos contaminantes. Tal cautela é extremamente relevante pois a reação de corte envolve os elementos fundamentais para a formação simultânea de nanotubos de carbono: partículas catalisadoras, alta temperatura e uma fonte de carbono. Dessa forma, caso haja uma grande concentração de orgânicos no sistema de preparação de amostras, poderá haver uma supersaturação das nanopartículas, gerando portanto o efeito indesejável da formação de nanotubos. Cuidados relativos a se evitar a presença desses resíduos serão relatados nos passos seguintes.

#### Preparação do substrato

O primeiro passo na preparação das amostras consiste na limpeza dos substratos de  $Si/SiO_2$  a serem utilizados para a deposição de grafeno e grafeno de poucas camadas. A limpeza padrão utilizada envolve banhos de acetona e álcool isopropílico em ambiente de sala limpa.

Como a produção de cortes com níquel envolve a deposição de uma solução aquosa, é necessário tratar o substrato de modo a deixá-lo hidrofílico após a limpeza com os solventes. Dois métodos foram utilizados com esse objetivo: uso de plasma de  $Ar/O_2$  e exposição do substrato à luz UV por alguns minutos. Para o caso em que a platina foi utilizada como metal catalisador não há necessidade deste último procedimento.

#### Deposição do grafeno

Essa etapa é exatamente idêntica à já descrita no capítulo 4 e consiste do uso da técnica de microesfoliação mecânica do grafite nos substratos de  $Si/SiO_2$  já limpos e sob tratamento para garantir hidroflicidade (no caso do Ni). Novamente a identificação dos flocos isolados foi feita com o uso de um microscópio óptico e a identificação do número de camadas através da técnica de Microscopia Raman.

## Limpeza dos resíduos de cola

A deposição dos flocos de grafeno nos substratos envolve o uso de uma fita adesiva e consequentemente sempre restarão resíduos de cola na amostra após a etapa anteriormente descrita. A fim de eliminá-los adotamos o seguinte processo de limpeza: os substratos contendo os flocos de grafeno são introduzidos em um tubo que permitirá a passagem de gases necessários e o tubo é então introduzido em um forno tipo CVD que permitirá o aumento controlado da temperatura. A nossa receita padrão consiste em submeter a amostra a um fluxo contínuo de  $Ar : H_2$  (500:500 sccm). A temperatura no forno é aumentada a uma taxa fixa de  $50^\circ C/min$  até alcançar  $450^\circ C$ , permanecendo aí durante 30 minutos.

## 5.2 Cortes em grafeno por nanopartículas de níquel

As primeiras subseções que serão apresentadas a seguir são bastante descritivas devido às diversas etapas experimentais necessárias para a formação dos cortes no grafeno. Para os leitores interessados mais especificamente nos resultados finais obtidos recomenda-se a sequência para a subseção 5.2.3.

### 5.2.1 Deposição da solução de $NiCl_2$ e formação das nanopartículas de Ni

As nanopartículas de Ni são produzidas por uma solução de  $NiCl_2$  em água deionizada, a uma concentração de 2,4 mg/mL. A concentração adotada reflete a tentativa de reprodução do trabalho de L. C. Campos e coautores, pioneiros no estudo de produção de cortes em grafenos monocamadas [101].

A solução é depositada homogeneamente sobre o substrato de  $Si/SiO_2$  com o auxílio de um *spinner* e posteriormente o filme é aquecido em chapa quente a  $90^\circ C$  por 10 minutos. A Fig. 5.3 mostra uma imagem óptica da amostra após a deposição da solução. Note que a deposição da solução contendo  $NiCl_2$  não significa a existência de nanopartículas de níquel, de modo que é necessário um tratamento térmico para formá-las. Dessa forma as amostras são mais uma vez introduzidas em nosso sistema CVD e sujeitas a  $500^\circ C$  durante 20 min sob fluxo contínuo de  $Ar : H_2$  (850:150 sccm), em uma taxa de aquecimento de  $50^\circ C/min$ . O tempo de aquecimento

nessa etapa definirá também o número de nanopartículas produzidas.

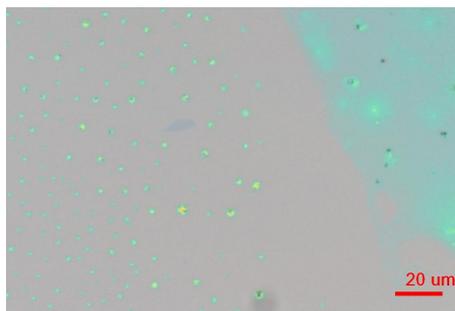


Figura 5.3: Imagem óptica da amostra após a deposição da solução de  $NiCl_2/H_2O$ . Note a existência de grandes ilhas de cloreto de níquel (bolas verdes), extremamente importantes para se evitar a formação de nanotubos de carbono durante o processo de cortes.

A  $500^\circ C$  o cloreto de níquel se reduz para níquel puro, como pode ser visto pela reação abaixo:



Após esta primeira etapa de temperatura, as ilhas de  $NiCl_2$  se transformam em ilhas de Ni, ao mesmo tempo que o  $NiCl_2$  que estava distribuído no substrato se agrega formando nanopartículas de Ni.

### Produção de cortes a altas temperaturas

A etapa que realmente propiciará a produção de cortes é realizada imediatamente após o tratamento a  $500^\circ C$ , sem a retirada das amostras do forno e sob o mesmo fluxo de  $Ar : H_2$  (850:150 sccm). Para tanto, elevamos a temperatura do forno de  $500^\circ C$  para  $1000^\circ C$  em uma taxa de  $50^\circ C/min$  e permanecemos em  $1000^\circ C$  por 25 minutos [101]. O modelo de cortes no grafeno via hidrogenação catalítica do carbono pode ser dado pela equação abaixo e está ilustrado na Fig.5.4:



Basicamente o carbono é removido da rede do grafeno e dissolvido nas partículas metálicas sob altas temperaturas. Neste processo, reage com o hidrogênio presente na atmosfera da

câmara formando gás metano. Uma discussão mais detalhada dos modelos de cortes será dada em seções posteriores.

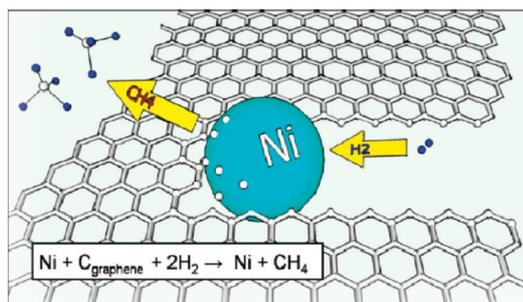


Figura 5.4: Desenho de uma partícula de níquel (Ni) cortando uma folha de carbono. As partículas de Ni capturam carbono da rede do grafeno, reagem com  $\text{H}_2$  gasoso e catalisam a formação de  $\text{CH}_4$ . No *inset*, um resumo da reação química envolvida. [101].

## 5.2.2 A importância das grandes ilhas de níquel nas amostras

Note na Fig. 5.3 a presença de grandes bolas verdes, que correspondem às ilhas de Ni. A presença de ilhas de Ni fora dos grafenos tem um papel decisivo no processo, controlando a quantidade de carbono da atmosfera do CVD. O diagrama de fases entre C e Ni da Fig. 5.5 mostra a existência de apenas duas fases entre esses materiais, sob alta concentração de Ni.

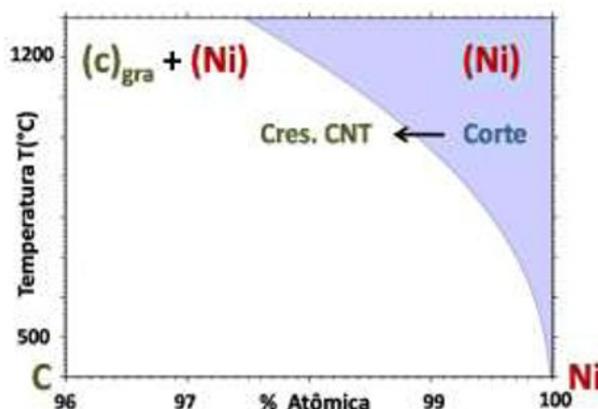


Figura 5.5: Diagrama de fases C-Ni. A região azul descreve uma única fase composta por Ni metálico (FCC) com carbono intersticial. Nanopartículas pequenas que pertençam a essa fase podem cortar as folhas de grafeno. A fase branca mostra a região de supersaturação das nanopartículas de Ni. Esta fase é binária, sendo formada por Ni metálico (FCC) e carbono grafite (ou nanotubo ou grafeno) [102].

Em branco e à esquerda, temos uma fase binária composta por C (grafite/grafeno) + Ni metálico. Esta fase descreve o crescimento de nanotubos de carbono, pois é uma região de

supersaturação em que qualquer carbono absorvido é expelido pelas nanopartículas [102].

Por outro lado, se analisarmos à direita do diagrama, mostrado na cor azul, podemos entender o processo de realizar cortes no grafite (ou grafeno). Se uma partícula permanecer nesse lado do diagrama de fases, ela poderá absorver carbono sem que este seja expelido. O grande truque para que o processo de corte aconteça em monocamadas é portanto manter as partículas na região de não saturação do diagrama de fases (região azul). Obviamente existem dificuldades em se fazer isso. Essas dificuldades se devem ao fato do próprio processo de corte ser uma fábrica de metano e de que as partículas que cortam o grafeno são muito pequenas, com diâmetro ( $d < 10\text{nm}$ ) e tornam-se facilmente saturadas ao capturarem metano. Todos os cuidados de limpeza que tentam extrair ao máximo a matéria orgânica do substrato são, portanto, procedimentos que visam evitar a supersaturação das nanopartículas.

Dessa forma, L. C. Campos e colaboradores observaram que para soluções de  $\text{NiCl}_2/\text{água}$  cujas concentrações eram abaixo de  $1\text{ mg/mL}$  o processo de corte resultou no crescimento de nanotubos de carbono e apenas cortes em grafite, onde partículas grandes não eram supersaturadas. A solução foi aumentar a concentração de níquel nas amostras, formando ilhas grandes que funcionassem como verdadeiros drenos para metano. Ajustes de parâmetros definiram a concentração  $2,4\text{ mg/mL}$  como o valor ideal. Essas ilhas não estão, em sua maioria, ligadas a grafites ou grafenos e atuam apenas capturando gases com carbono da atmosfera interior do CVD e então, a concentração de metano na câmara permanece em níveis inferiores ao necessário para supersaturar as nanopartículas, propiciando a produção de cortes em monocamadas de grafeno.

### **5.2.3 Imagens dos cortes obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM)**

Para a realização das imagens dos cortes produzidos, utilizou-se a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) que está descrita no apêndice 2. Foram utilizados os canais de fase e topografia para melhor análise dos resultados obtidos.

As primeiras imagens produzidas foram para uma amostra de poucas camadas de grafeno, como ilustrado na Fig. 5.6. As imagens correspondem à topografia de uma região da amostra: o contraste mais escuro remete ao substrato e o mais claro remete à multicamada de grafeno.

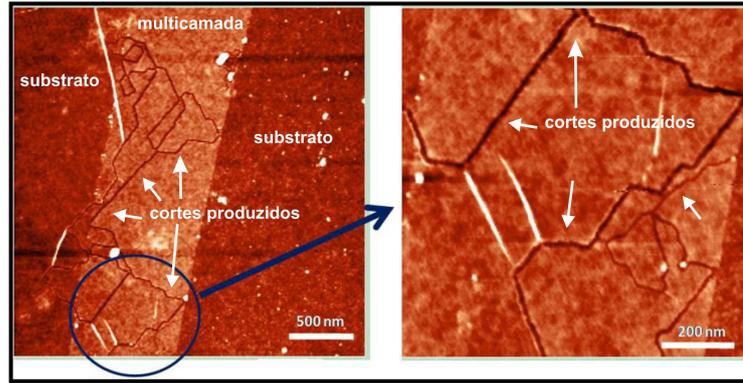


Figura 5.6: Imagens de AFM (altura) para cortes produzidos em uma multicamada de grafeno. A existência de ângulos diferentes de  $120^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $30^\circ$  indica que os cortes não se propagam exatamente nas direções cristalográficas.

Note que os cortes produzidos em uma multicamada são realizados por partículas maiores, de modo que as trincheiras são mais largas, tendo em média 15 nm de largura. Verificamos também que não existe preferência para as direções cristalográficas no cortes: reflexões ou mudanças de direções dos cortes em ângulos diferentes de  $120^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $30^\circ$  acontecem, obrigando a mudança de direção de corte da partícula. Adicionalmente, observamos o não cruzamento dos cortes, produzindo as regiões denominadas *constrictions*. Nessa amostra não houve formação de nanofitas.

Mais resultados são apresentados na Fig. 5.7. A amostra referente às letras a) e b) é de uma monocamada de grafeno, enquanto as letras c) e d) correspondem às imagens de uma bicamada. Para as imagens de grafeno (a-b) note a diferença em relação aos cortes produzidos por L. C. Campos. Observa-se de fato algumas formas triangulares, indicando reflexões de  $60^\circ$  e ângulos de  $120^\circ$ , mas no geral os cortes estão muito densos e não assumem uma forma completamente reta. Note também que as partículas parecem estar um tanto quanto desgovernadas, se encontrando no meio do grafeno e produzindo aglomerados. Em algumas regiões notamos inclusive que as partículas parecem fazer curvas, criando formas emboladas. Ainda assim é possível identificar a presença de nanofitas e *constrictions*.

Já para a bicamada ilustrada em (c-d) observamos uma densidade bem mais baixa de cortes, formas triangulares e *constrictions*, entretanto os cortes não são muito retos, dando a impressão de que as partículas trepidam ao longo do caminho. A princípio atribuímos isso ao fato da amostra ter sido tratada com plasma. Especulamos que o uso de plasma pode provocar uma maior rugosidade no substrato, gerando esse efeito nos cortes.

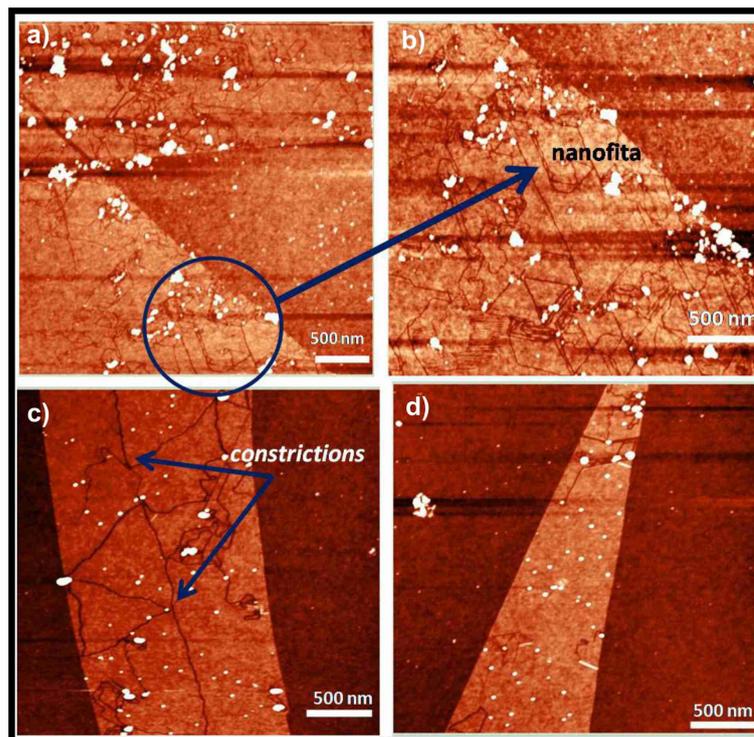


Figura 5.7: Imagens de AFM (altura) para cortes produzidos em uma monocamada (a-b) e uma bicamada (c-d).

Além disso as partículas parecem não se concentrar nas bordas do material, dificultando o início da catálise.

Pelos resultados apresentados nota-se que não conseguimos reproduzir exatamente os cortes apresentados por L. C. Campos *et al.* Na realidade acreditamos que uma janela muito pequena de parâmetros reproduzirá tais resultados. Uma vez que as partículas precisam ser criadas por um tratamento térmico, a necessidade de encontrar a otimização da densidade das partículas, a concentração delas nas bordas e não sobre o grafeno, dificulta bastante a reprodutibilidade. Não bastasse isso, enfrentamos um problema de vazamento nas linhas de gases, o que possibilitava a entrada de oxigênio no tubo sob altas temperaturas. Isso provocou uma destruição em série de novas amostras, oxidando-as, como ilustrado na Fig. 5.8.

Essas dificuldades nos impulsionaram a desenvolver um novo método para a produção de cortes em grafeno, desta vez baseado na catálise via nanopartículas de platina (Pt).

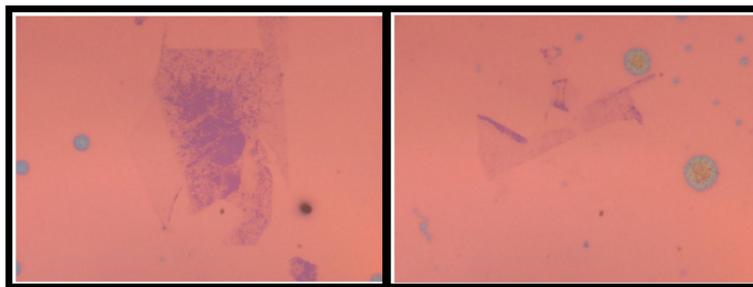


Figura 5.8: Grafenos e multicamadas de grafeno oxidadas devido a um vazamento no sistema.

### 5.3 Cortes em grafeno por nanopartículas de Pt

Como já mencionado, a explicação mais geral sobre a formação de cortes em grafite ou grafeno ocorre devido à hidrogenação do carbono e sua consequente gaseificação sob a forma de metano  $CH_4$  [99]. Para tanto, as partículas catalisadoras agem adsorvendo hidrogênio e sob altas temperaturas, “dissolvem” o carbono da rede que é gaseificado. A escolha da platina como agente catalisadora reflete o fato deste metal ser extremamente eficiente na adsorção de  $H_2$ , tornando-se então muito reativa, além do fato de não ser utilizada como catalisador para crescimento de nanotubos de carbono.

Para o processo de corte adotamos basicamente a mesma receita utilizada para as nanopartículas de níquel:

1. Limpeza dos substratos de  $Si/SiO_2$  em ambiente de sala limpa.
2. Deposição dos flocos de grafeno por microesfoliação mecânica.
3. Limpeza da cola proveniente da esfoliação.

O passo subsequente envolve naturalmente a deposição das nanopartículas sobre o substrato. Especificamente para o caso da Pt, esse processo ocorreu de duas maneiras distintas: para a primeira delas, as nanopartículas foram encontradas já formadas e dissolvidas em tolueno, uma colaboração com o Prof. Aldo Zarbin (Depto. Química-UFPR). Na segunda, o processo de formação de nanopartículas se deu pelo mesmo método adotado para o Ni - via redução do cloreto de platina. Os resultados gerais são apresentados a seguir.

### 5.3.1 Nanopartículas de Pt já formadas e dispersas em tolueno

#### Deposição direta das nanopartículas de Pt

Para as nanopartículas de platina já dispersas em uma solução de tolueno, o tratamento térmico a 500°C para formação das nanopartículas pode ser eliminado. Segundo o método de produção realizado no Lab. da UFPR, as partículas são passivadas por dodecanotiol, garantindo estabilização e dispersão em tolueno [103]. Tratam-se de partículas extremamente pequenas, possuindo um diâmetro médio menor do que 5 nm.

A possibilidade de controlar a densidade de partículas na amostra pela simples diluição da solução é certamente uma grande vantagem em relação ao uso de nanopartículas de Ni. Dessa forma as amostras obtidas são mais limpas (já que não há resíduo de sal) e a densidade de cortes é portanto mais controlada.

#### Tratamento térmico para obtenção de cortes

O processo de corte de monocamadas de grafeno com nanopartículas de Pt ainda não havia sido relatado na literatura e esse estudo foi iniciado sem muitas referências sobre qual seria a temperatura ideal para o início dos cortes.

O diagrama de fase C-Pt esclarece melhor essa situação e está ilustrado na Fig. 5.9.

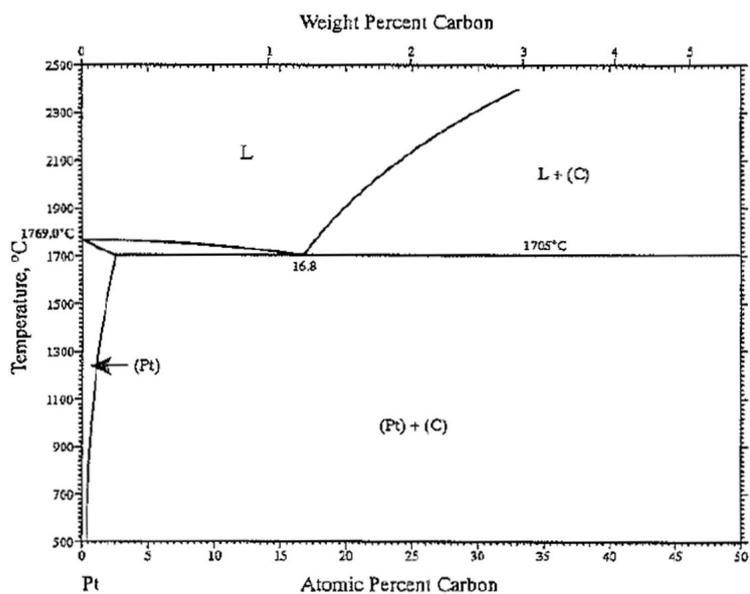


Figura 5.9: Diagrama de fases carbono-platina [104].

Note que somente a altas temperaturas (acima de 900°C) haverá a dissolução dos átomos de

carbono por partículas de platina. Essa informação claramente indica que a formação de cortes só é possível quando há o que chamamos de molhamento da partícula. Baseados nisso resolvemos adotar a temperatura de 1000°C para a realização dos cortes, que finalmente ocorreram.

### 5.3.2 Imagens dos cortes obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM)

A rotina adotada para a produção dos primeiros cortes foi o aquecimento das amostras a uma taxa de 50°C/min até 1000°C e permanência nesta temperatura durante 25 min. A Fig. 5.10 ilustra alguns dos cortes obtidos.

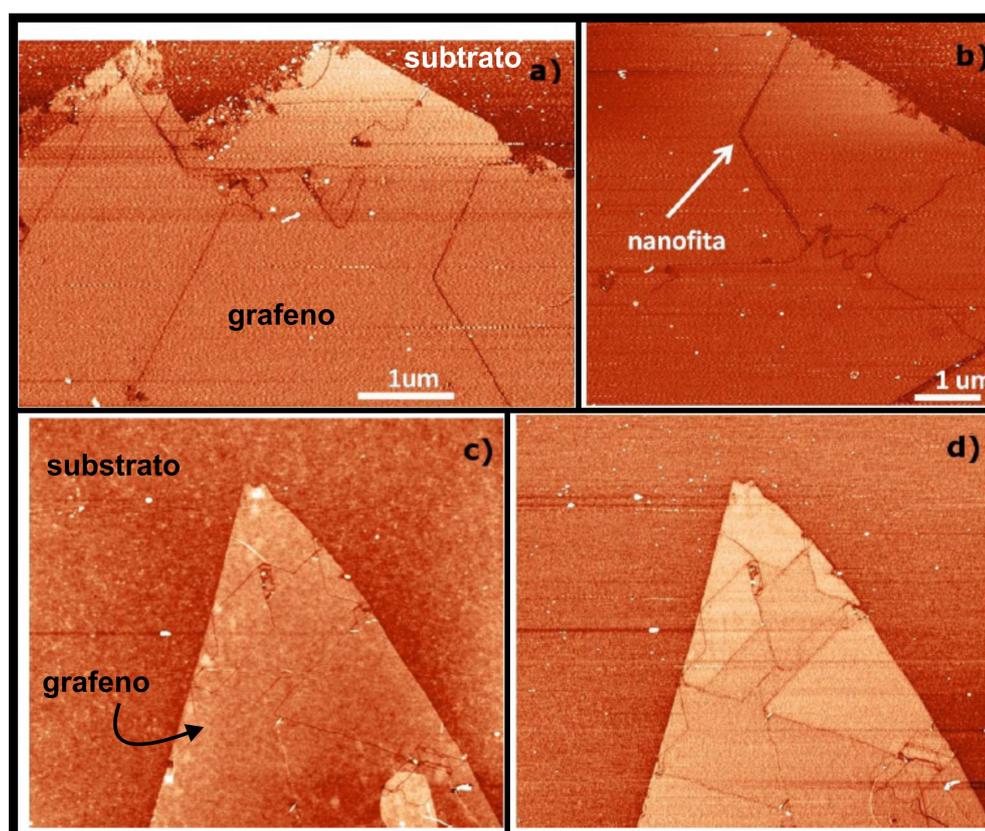


Figura 5.10: Cortes produzidos em monocamadas de grafeno a partir de nanopartículas de platina. Em a-b são apresentadas imagens de fase dos primeiros cortes produzidos, bastante finos e mais retos. Imagens de topografia (c) e fase (d) de outro grafeno.

As imagens em a-d para uma monocamada de grafeno refletem nossos primeiros resultados e foram obtidas apenas para confirmação da presença de cortes, estando portanto em menor qualidade. Nota-se que os cortes são extremamente finos, alguns deles imperceptíveis nas imagens de topografia (c). A imagem em d) foi obtida no canal de fase do microscópio e indica a

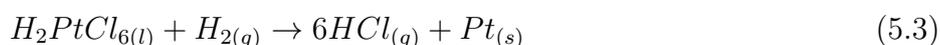
presença de cortes cristalográficos, com a grande maioria dos ângulos igual a 120°.

As nanopartículas já preparadas, produzidas em colaboração com o Prof. Aldo, mostraram um grande potencial para corte de grafenos e grafenos de poucas camadas, com cortes estreitos e pouco densos, possibilitando a deposição de contatos elétricos para uma futura medição das nanofitas ou *constrictions*. Notamos porém que as soluções sofriam uma alteração com o passar do tempo e estiveram sujeitas ao processo de envelhecimento do tolueno, promovendo a aglomeração das partículas e conseqüente contaminação das amostras. Visando contornar esse inconveniente, decidimos aplicar o método de formação térmica das nanopartículas a partir da redução do cloreto de platina, assim como realizado com as nanopartículas de níquel.

### 5.3.3 Nanopartículas formadas pela redução do cloreto

A fabricação das nanopartículas de platina pela redução do cloreto *hidrogenhexachloro platinato (IV)* ( $H_2PtCl_{6(l)}$ ) é bastante similar ao processo utilizado para a obtenção das nanopartículas de níquel, já descrito na seção 5.2. Com o uso de surfactantes específicos o cloreto pode ser dissolvido em tolueno e a solução é então depositada sobre os substratos com grafenos já limpos através de um *spinner*. Com a deposição, um filme fino é formado e o tolueno pode ser eliminado colocando-se a amostra em uma chapa quente a 100°C por 10 minutos.

A formação das nanopartículas será possível através de um processo térmico em que a amostra é levada ao forno tubular CVD para ser submetida a 200° C durante 20 min, em uma taxa de aquecimento de 50° C/min. A reação química que evidencia esse processo é dada pela Eq.5.3 [59].



A Fig.5.11 exemplifica uma amostra de grafeno com a densidade típica de nanopartículas de Pt produzidas, utilizando-se esse método. Neste caso as nanopartículas têm em média um diâmetro de 4, 5 nm.

A fim de entendermos melhor o processo de corte em grafenos e grafenos de poucas camadas, escolhemos variar a concentração de gás hidrogênio dentro do forno CVD.

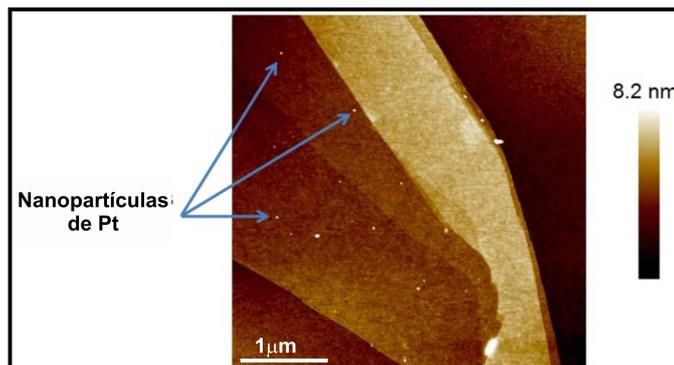


Figura 5.11: Imagem topográfica de AFM para uma multicamada de grafeno, mostrando a baixa densidade de nanopartículas formadas pela redução do cloreto [59].

A escolha de tal parâmetro de variação deve-se ao fato de que toda a literatura da área aponta a hidrogenação catalítica (ver Fig.5.5) como sendo a rota básica para a formação dos cortes, mas pouco se discute sobre a influência da quantidade de gás  $H_2$  neste processo.

Neste contexto, foi realizada uma série de cortes (seguindo os mesmos valores de temperatura para o corte com Ni - ver seção 5.2.1) para os seguintes fluxos de  $H_2$ : 0 sccm, 20 sccm, 150 sccm e 250 sccm, mantendo-se o fluxo de argônio constante e igual a 850 sccm. Os resultados gerais podem ser vistos nas figuras 5.12 e 5.13 e são discutidos a seguir.

### **Baixos Fluxos de $H_2 = 0\text{sccm}$ e $20\text{sccm}$**

As amostras submetidas ao processo de corte sem fluxo de hidrogênio mostram-se praticamente sem cortes. Nas imagens de AFM (topografia) da Fig.5.12 a) e b) podemos notar estruturas brancas mais altas, que se assemelham a fibras de carbono.

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM - do inglês *Scanning Electron Microscopy*) realizadas no Centro de Microscopia da UFMG (Fig. 5.12 c-e) comprovam a existência dessas estruturas de carbono, embora não possamos afirmar se são nanotubos ou fibras. Essa comprovação se deve ao fato de que aumentando significativamente a potência do feixe de elétrons as estruturas fibrilares desaparecem, restando apenas a nanopartícula, como indicado em e). Nota-se também que as nanopartículas têm seu tamanho significativamente aumentado após o procedimento de corte, possuindo em média 21 nm de diâmetro, o que indica uma aglomeração das partículas e/ou uma saturação de carbono nas mesmas [59].

Com o aumento do fluxo de hidrogênio para 20 sccm, os cortes começam a aparecer, porém nota-se que aparentemente eles não seguem nenhuma cristalografia e há ainda muitas estruturas de carbono sobre o grafeno (Fig. 5.12 - f).

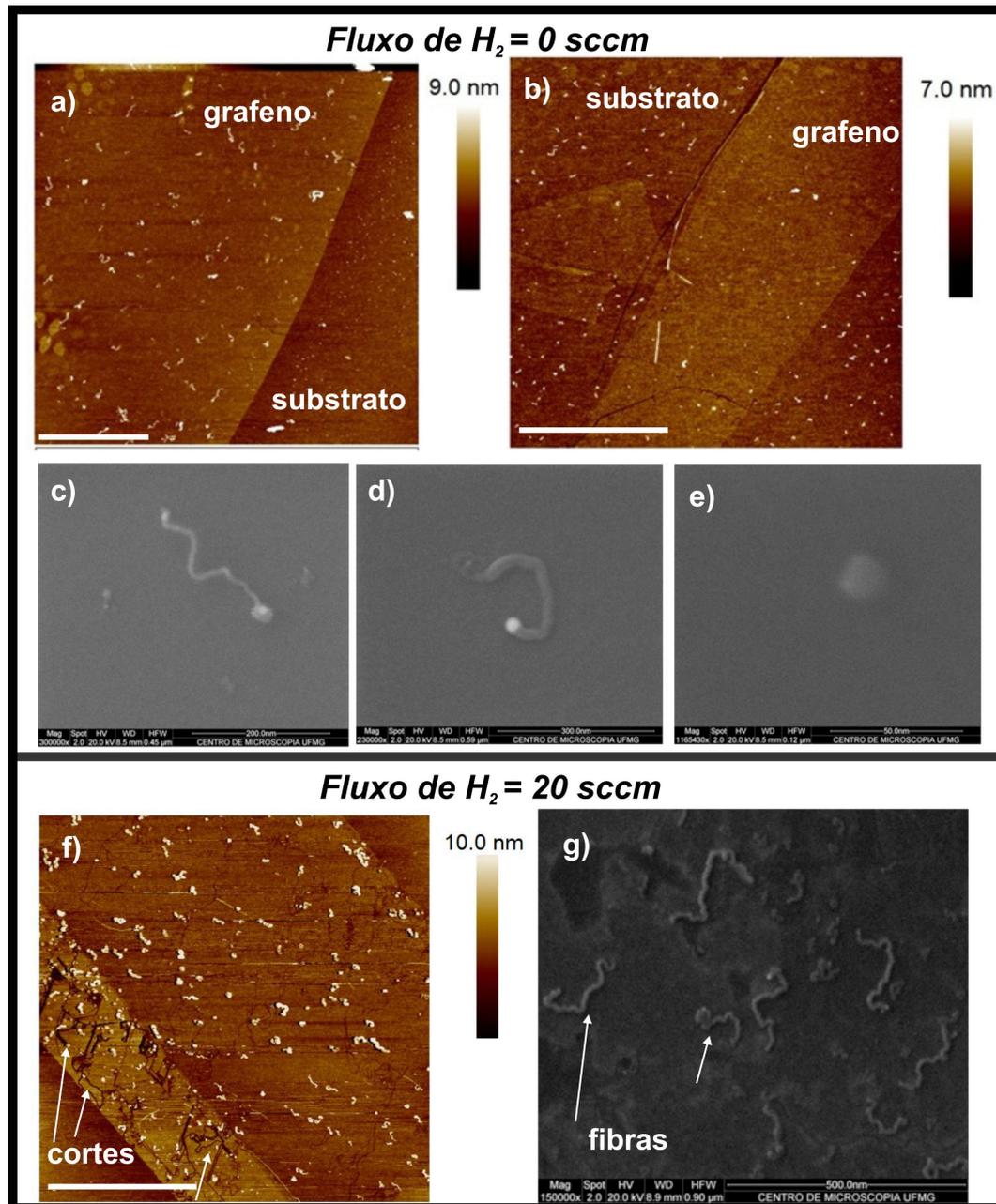


Figura 5.12: a-b) Imagens de topografia de AFM de uma amostra de grafeno submetida ao procedimento de corte sem fluxo de hidrogênio. c-d) Imagens de SEM para a mesma amostra de grafeno mostrando a estrutura de carbono com a nanopartícula na extremidade e em e) somente a nanopartícula após a sublimação do carbono. f) Imagem de topografia de AFM de uma amostra de grafeno submetida ao procedimento de corte com fluxo de hidrogênio igual a 20 sccm. Nota-se a presença de cortes não cristalográficos e estruturas altas de carbono. g) Imagem de SEM da mesma amostra em f, indicando a presença das mesmas estruturas de carbono com a nanopartícula na extremidade [59]. Barras de escala iguais a 2  $\mu$ m.

O tamanho das nanopartículas mostra um aumento menor, com diâmetro médio de 12 nm, indicando menor saturação de carbono nas partículas. Imagens de SEM também comprovam

a existência das estruturas fibrilares de carbono, com a nanopartícula na extremidade (g). Um fato interessante é que essas estruturas de carbono encontram-se sobre o grafeno enquanto o substrato de silício permanece limpo. Dessa forma conclui-se que a fonte de carbono para as nanofibras provém majoritariamente do grafeno.

### **Altos Fluxos de $H_2 = 150\text{sccm}$ e $250\text{sccm}$**

Aumentando-se o fluxo de  $H_2$  o cenário torna-se mais promissor, como pode ser visto na Fig. 5.13. Para o corte a  $150\text{ sccm}$  de  $H_2$  as imagens de AFM mostram grafenos muito mais limpos, sem grande número de estruturas de carbono ou aglomerações de nanopartículas, embora ainda existentes e com as mesmas características já mencionadas. Os cortes são mais nítidos e seguem uma cristalografia mais definida. Nota-se a presença de ângulos de  $60^\circ$  e  $120^\circ$ , algumas figuras geométricas e também algumas reflexões.

Com o aumento do fluxo de  $H_2$  para  $250\text{ sccm}$ , os cortes apresentam-se ainda mais retilíneos e observa-se a presença mais frequente de figuras geométricas como triângulos e reflexões, como visto na Fig. 5.13 d-e. As estruturas de carbono parecem inexistentes e o que vemos como pontos brancos são apenas as nanopartículas. Os círculos mais claros presentes em d) e que remetem às superfícies mais altas são grafites bem pequenos que ficaram embaixo do grafeno durante o processo de esfoliação.

Ainda sob o fluxo de  $250\text{ sccm}$  de  $H_2$  foi feita uma imagem de AFM de um grafite após o corte, mostrada em f) na Fig.5.13. Esta imagem é bastante interessante, podemos observar no canto à esquerda inúmeras reflexões de um único corte devido a dois cortes paralelos, formando vários triângulos. Note que nessa região, o contraste do corte é menor, dando sinais de que apenas uma camada do grafite foi afetada pelas partículas. Em outras regiões o contraste para os cortes é bem mais evidente (em escuro) e parecem bem mais profundos, envolvendo mais camadas do grafite. Nessas regiões observamos cortes que se cruzam.

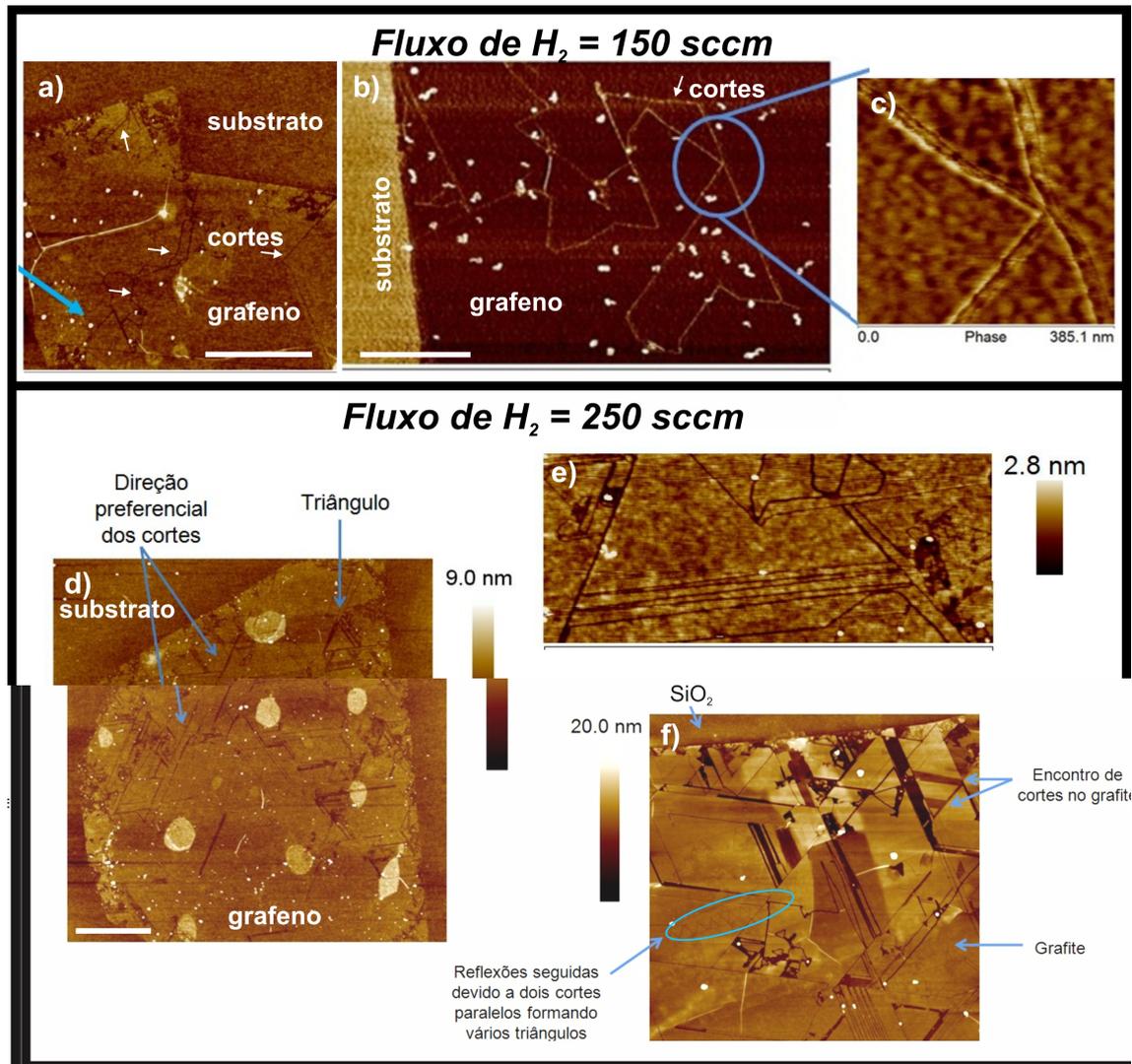


Figura 5.13: a) Imagem de topografia de AFM de uma amostra de grafeno submetida ao procedimento de corte com fluxo de  $H_2 = 150$  sccm. b-c) Imagens de fase de AFM mostrando cortes bastante retilíneos e que não se cruzam em uma monocamada de grafeno. Em b) o substrato e os cortes aparecem em marrom claro e o grafeno em marrom escuro. d) Imagem de topografia de AFM de uma amostra de grafeno submetida ao procedimento de corte com fluxo de  $H_2 = 250$  sccm. Os círculos mais claros representam pequenos flocos de grafite provenientes do processo de esfoliação. Nota-se a presença de cortes cristalográficos e várias figuras geométricas. e) Imagem de topografia de AFM a mesma amostra em d). Seguidas reflexões mostram que os cortes não se cruzam. f) Cortes em um grafite, mostrando muitas reflexões, triângulos e também cortes que se cruzam [59]. Barras de escala iguais a  $1 \mu\text{m}$ .

## 5.4 Entendendo o processo de corte

O processo de hidrogenação catalítica do carbono através de metais como níquel, platina e rutênio é alvo de estudos desde 1974 [99, 100, 105, 106, 107] com um enfoque ao grafite. Com a descoberta experimental do grafeno em 2004 [23] esses estudos voltaram a receber uma maior

atenção devido à possível aplicação na fabricação de nanofitas de carbono.

### 5.4.1 O movimento das nanopartículas e cristalografia dos cortes

Devido à alta temperatura, as nanopartículas formadas apresentam um movimento browniano e tendem a se acomodar nas bordas, defeitos ou degraus do grafeno ou grafite. Estes locais são energeticamente mais favoráveis e neles se encontram os átomos de carbono mais reativos, de modo que os cortes sempre se iniciam pelas bordas [59, 108].

A cristalografia dos cortes será determinada a partir da interação entre a nanopartícula e a borda do grafeno. Na literatura afirma-se que, preferencialmente, a reação de hidrogenação ocorre nos átomos da borda *armchair* do grafeno enquanto a borda *zigzag* permanece intacta. Isso deve-se à uma questão energética, pois para retirar um átomo de carbono da borda *zigzag* são necessários 1,852 eV enquanto da borda *armchair* apenas 0,518 eV [59, 108]. Essa preferência pode ser qualitativamente vista analisando o modelo na Fig.5.14.

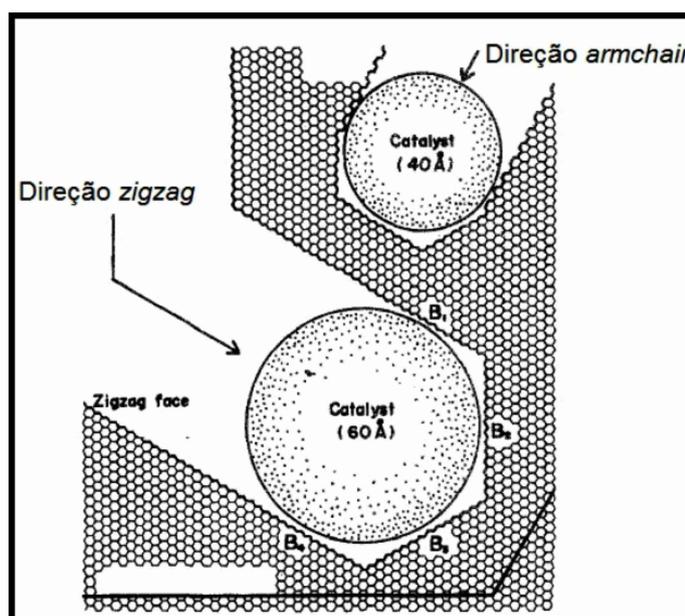


Figura 5.14: Modelo esquemático do corte em duas direções cristalográficas *armchair* e *zigzag*. Para que o corte ocorra na direção *armchair* são necessárias reações em três sítios diferentes nos carbonos da borda *zigzag*, já na direção *zigzag* são necessárias em apenas dois sítios da direção *armchair* [59, 99]

É importante ressaltar que as nanopartículas não possuem forma perfeitamente esférica, mas apresentam-se facetadas, definindo o que chamamos de sítios ativos quando em contato com o grafeno (ou multicamadas). Note que: para que o corte ocorra na direção *armchair* (produzindo

bordas deste tipo), é necessário que reações em três sítios diferentes sejam ativadas, enquanto que na direção *zigzag* são necessárias apenas dois sítios [99]. Se tomarmos como exemplo a direção *zigzag* e a reação ocorrer nos sítios  $B_2$  e  $B_3$ , o corte continuará seguindo a sua direção inicial, porém se a reação ocorrer em  $B_1$  e  $B_2$  haverá uma reflexão de  $120^\circ$  mantendo a cristalografia do corte, ou seja, a direção *zigzag* para as bordas formadas [59].

As nanopartículas nas temperaturas trabalhadas são compostas de um núcleo sólido e uma casca fundida, a qual se adere ao grafeno. A situação energeticamente mais estável é aquela em que a nanopartícula tem a maior superfície de contato possível com o grafeno, encontrando-se esfericamente assimétrica. Dessa maneira podemos compreender porque a nanopartícula se movimenta pelo grafeno enquanto o corta: os átomos de carbono são retirados devido à reação de hidrogenação catalítica e para tentar manter o máximo de contato com as bordas do grafeno, a nanopartícula se move deixando para trás o caminho dos cortes [109]. Entendemos que as reflexões da partícula na proximidade de uma borda ou um outro corte podem ser portanto explicadas por esse mesmo argumento energético [59].

### **Cortes retos x cortes curvos**

O quão retilíneo é o corte está diretamente ligado ao tamanho da partícula. Nanopartículas grandes possuem também um grande número de facetas, aumentando o número de sítios possivelmente ativos e portanto, a possibilidade da partícula sofrer reflexões em direções aleatórias [99]. Nesses casos é frequente encontrar cortes em curvas e sem direção cristalográfica definida, como visto em nossas amostras com nanopartículas de níquel para grafeno de poucas camadas [59].

### **5.4.2 Influência do gás $H_2$ e formação de nanotubos e nanofibras de carbono**

Conforme mencionado anteriormente, nas situações em que o fluxo de  $H_2$  foi menor, houve intensa formação de nanotubos ou fibras de carbono na superfície do grafeno em detrimento da formação dos cortes. A existência de pouco hidrogênio inibe a eliminação do carbono através da formação do metano, ocorrendo a supersaturação de átomos de carbono na nanopartícula, que passa a expelir esse excesso na forma de tubos ou fibras [102], como pode ser ilustrado no

modelo da Fig. 5.15. As causas deste acúmulo podem ainda ter origens diferentes como por exemplo a presença de contaminantes orgânicos, provenientes da cola e de outras fontes além do próprio gás metano ( $\text{CH}_4$ ) produzido durante o corte.

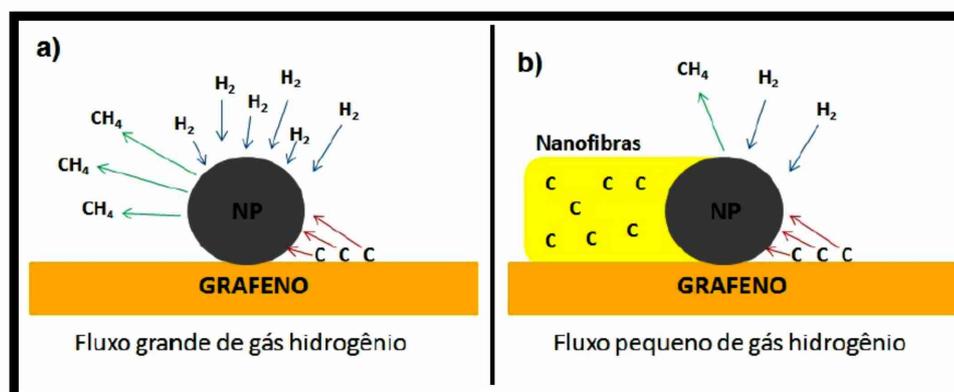


Figura 5.15: Esquema detalhando a) situação em que o fluxo gás hidrogênio presente no experimento é alto. b) Situação em que há pouco gás hidrogênio presente na atmosfera do experimento [59].

O aumento significativo do fluxo de hidrogênio, como por exemplo para 250 sccm, correspondeu portanto à situação experimental ideal de hidrogenação catalítica completa, em que houve pouca ou nenhuma supersaturação das partículas. Dessa forma o movimento das partículas foi contínuo, levando à produção de cortes retilíneos.

## 5.5 Conclusões parciais

Neste trabalho, apresentamos um método para produzir cortes cristalográficos em grafeno e multicamadas de grafeno a partir de nanopartículas metálicas termicamente ativadas. Para o processo com nanopartículas de níquel reproduzimos parcialmente os resultados apresentados na literatura [101] e encontramos certa dificuldade em produzir nanofitas e nanoconstrictions completamente isoladas e limpas. Para o processo com nanopartículas de platina, desenvolvemos um estudo mais amplo envolvendo a variação do fluxo de hidrogênio na câmara CVD. Percebemos que este é um parâmetro crítico para a qualidade e característica das amostras cortadas produzidas e encontramos o fluxo de 250 sccm como o ideal para a produção de cortes mais retilíneos e amostras mais limpas e livres de nanotubos de carbono. Essas observações ainda não foram reportadas na literatura e pretendemos elaborar um artigo mais técnico neste contexto.

## 5.6 Nanocanais de grafeno CVD por ablação por *laser*

### 5.6.1 Introdução

Apesar do sucesso alcançado pelo método de hidrogenação catalítica na produção de nanoestruturas de grafeno, há notáveis inconvenientes em tal processo no que tange aos grafenos em si: as amostras produzidas por esfoliação mecânica apresentam um baixo número de monocamadas de grafeno, aliado ao pequeno tamanho dos flocos. Além disso, a posição dos grafenos é totalmente aleatória no substrato e a identificação dos nanocanais deverá ser feita através de AFM. Outro fator relevante é que a fabricação de dispositivos eletrônicos que possuam uma nanofita ou *nanoconstriction* como canal de condução só será possível após um processo de litografia eletrônica para definição dos contatos elétricos, de modo que a produção é considerada individual e lenta. De maneira mais geral podemos identificar a produção de dispositivos descrita acima como pertencente à arquitetura *bottom-up* (de baixo para cima ou da parte para o todo).

O cenário de fabricação de dispositivos de grafeno monocamada em série começou a se tornar possível com o estabelecimento da técnica de produção de filmes de grafeno em grandes áreas, então denominados *grafenos CVD*. A técnica envolve basicamente o uso de folhas de cobre (ou outro metal como ferro) como substrato para crescimento do filme, que se dá dentro de um forno CVD, sob altas temperaturas e na presença de gases tais como metano e hidrogênio (a descrição da técnica é encontrada no Apêndice 3 desta tese). Uma vez instituída e bem estabelecida a técnica de crescimento de grafeno CVD em grandes áreas, houve também bastante interesse em se explorar a arquitetura *top/down* (de cima para baixo) na fabricação de dispositivos baseados nesse material. Em tal configuração, o grande filme de grafeno pode ser depositado no substrato já previamente contendo contatos elétricos e então o grafeno precisa apenas ser padronizado de acordo com o projeto eletrônico almejado. Neste contexto, surgiu então a necessidade de desenvolver diferentes maneiras de modificar, esculpir e estruturar o grafeno. Com este fim, uma gama de estratégias emergiu visando modificar localmente a sua superfície, avaliando os efeitos de danos em sua folha, incluindo bombardeamento por íons [110, 111], reatividade fotoquímica [112, 113, 114, 115] e ablação utilizando fontes de *lasers* pulsadas [116, 117, 118].

O próximo passo, natural com toda essa corrida pelo controle da modificação estrutural do grafeno, foi confiná-lo na forma de *nanoconstrictions* e nanofitas. Estes sistemas têm atraído

bastante atenção dos pesquisadores devido às suas interessantes propriedades de transporte elétrico tais como comportamento balístico em nanocanais de bordas perfeitas, bloqueio Coulombiano e localizações de Anderson em bordas desordenadas e a possibilidade de abertura de *gap* devido ao confinamento quântico [119, 120], como já mencionado no capítulo 2. Como motivação, o grafeno tem sido indicado como um dos melhores materiais para utilização como interconectores “100% carbono” em futuras gerações de circuitos integrados, graças à sua excelente condutividade térmica e altíssima densidade de corrente de quebra ( $\sim 2 \times 10^9$  A/cm<sup>2</sup>), chegando a superar inclusive o material cobre [6, 121]. Além disso, nanocanais de grafeno são considerados promissores materiais para uso em sensores biológicos e sequenciamento de DNA [122].

Além do confinamento do grafeno, é possível alterar suas propriedades elétricas e mecânicas criando dobras em sua estrutura. Estudos teóricos têm sugerido um comportamento interessante para as propriedades elétricas de grafeno dobrado sob campos magnéticos [123]. Atualmente, a grande parte de estruturas dobradas de grafeno são na realidade um sub-produto do crescimento de grafeno CVD em cobre, aparecendo naturalmente durante o processo. O desenvolvimento de alguma técnica que pudesse aumentar o controle da produção de grafeno com dobras é portanto algo desejado.

Neste cenário, altamente promissor e convidativo, inúmeras técnicas começaram a ser empregadas visando o controle da produção de nanocanais e nanoestruturas de grafeno, dentre elas podemos citar a técnica convencional de nanolitografia [120, 124], eletromigração controlada por *feedback* [125, 126], esculpimento por feixe eletrônico ou aquecimento *in situ* por corrente usando-se Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) [127, 128, 129]. Uma ilustração de estruturas formadas a partir dessas técnicas é dada na Fig.5.16 a-d.

Sem subestimar o avanço em precisão que esses métodos conquistaram (produzindo canais com menos de 10 nm de largura), em alguns aspectos eles ainda deixam a desejar devido à falta de controle e reprodutibilidade, somadas às exigências do uso de técnicas extremamente sofisticadas e lentas.

Recentes experimentos envolvendo a ação de *lasers* em grafeno mostram uma maneira mais controlada de obtenção de dobras no material. É também bem conhecido que a ação de *lasers* é capaz de queimar ou sublimar o grafeno. Neste contexto, uma intrigante questão emerge: qual seria a estrutura de um nanocanal obtido utilizando-se a técnica de ablação por *laser*?

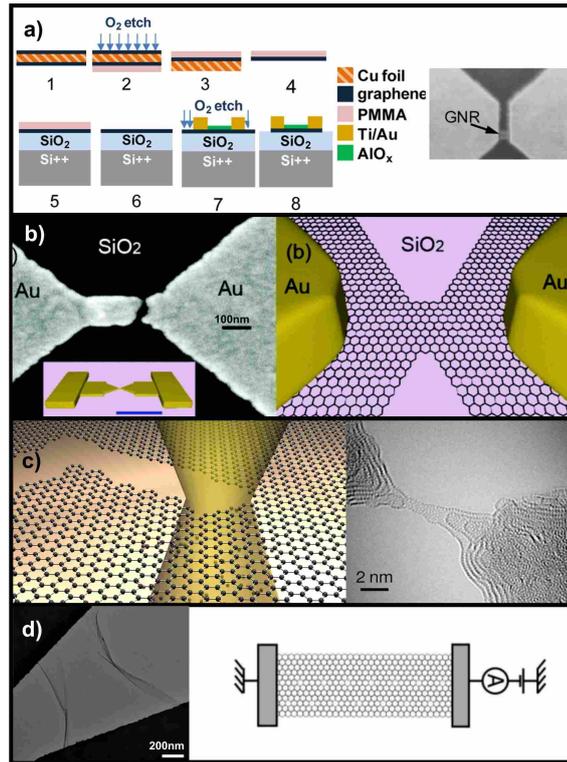


Figura 5.16: Ilustração de estruturas confinadas de grafeno utilizando-se diferentes técnicas. a) Uso de nanolitografia convencional para definir um canal de óxido de alumínio que funcionará como máscara para corrosão do grafeno [6]. b) Uso de eletromigração em duas etapas para definir nanocanais de grafeno. Na primeira etapa o estreitamento de ouro (Au) é quebrado deixando um *gap* nanométrico que expõe a região de grafeno sob ele. Uma segunda etapa de eletromigração é realizada em vácuo para estreitar ainda mais o canal de grafeno exposto [126]. c) Imagem de TEM mostra que a irradiação de um feixe de elétrons com energia de 80kV é capaz de produzir regiões confinadas de grafeno [129]. d) Imagem de TEM mostra que uma região de grafeno entre dois contatos pode ser reduzida a nanofitas devido à passagem de corrente pelo material [127]

Visando uma maneira de aprimorar e facilitar o controle da produção de nanoestruturas em grafeno apresentamos a seguir uma metodologia “em série” e, em alguma extensão, livre do uso de resiste para produzir nanocanais com resistência controlada em grafeno CVD. O método empregado utiliza uma fonte de luz branca pulsada para promover a ablação do grafeno e nos referiremos a ela como “*laser*” somente por conveniência. O método consiste em um esculpimento **programável** do grafeno uma vez que ele permite definir um caminho arbitrário para o *laser* e simultaneamente controlar seu estado ligado/desligado baseado no valor de resistência da amostra. O estreitamento do canal se dá na presença de dobras do grafeno que também serão analisadas. Este trabalho foi desenvolvido na Universidade de Cornell (EUA), sob a orientação do professor Paul L. McEuen.

## 5.7 Procedimentos experimentais

### 5.7.1 Preparação dos dispositivos de grafeno CVD

O grafeno utilizado neste trabalho é crescido sobre folhas de cobre dentro de um forno CVD a 1000°C e pressão total de  $H_2/CH_4$  igual a 0.12 Torr, conforme descrito no Apêndice 3 desta tese. 150 nm de PMMA são depositados no topo da superfície grafeno/cobre e o cobre é então corroído utilizando-se uma solução de perclorato de ferro. Após a passagem por vários banhos de água deionizada (DI), a estrutura PMMA/grafeno é então transferida para os substratos finais de dimensões 25 x 25 mm<sup>2</sup>, que consistem de 170 μm de espessura de sílica fundida, polida em ambas as faces. A escolha de tais substratos transparentes e mais finos reflete as condições necessárias atribuídas por nosso aparato experimental que utiliza um microscópio invertido, conforme será visto na subseção 5.7.2

Nessa etapa de “pesca do grafeno” (veja detalhes da transferência do grafeno para substratos no Apêndice 3), os substratos já encontram-se com os contatos metálicos de Ti/Au (2/60 nm) pré-fabricados e definidos através da técnica de litografia óptica, cujos conceitos básicos estão descritos no Apêndice 4 desta tese. O padrão adotado para os eletrodos pode ser visto na Fig. 5.17 e está mostrado em azul.

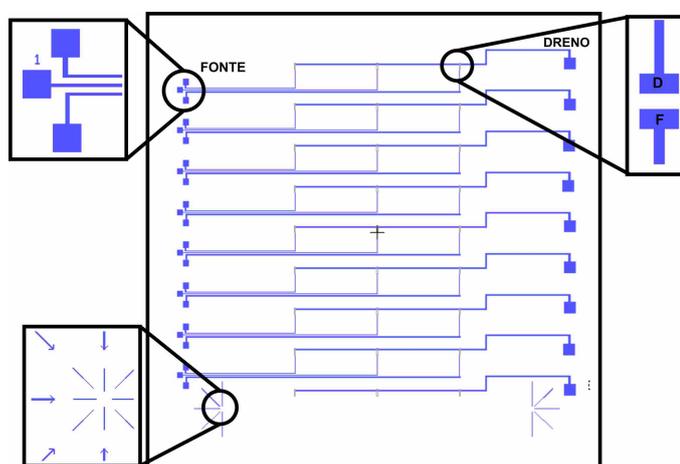


Figura 5.17: Ilustração da máscara utilizada para imprimir o padrão dos contatos metálicos no substrato. Cada conjunto de linhas (numerado de 1 a 8) possui 3 dispositivos isolados, totalizando cerca de 24 dispositivos úteis por *chip*. Os dispositivos de cada conjunto de linhas possuem o contato de drenagem comum e os contatos de fonte individuais. O *zoom* na parte inferior esquerda mostra em detalhes as marcas de alinhamento, essenciais quando são necessárias subseqüentes etapas de litografia.

Nota-se que para cada *chip* de 25 x 25 mm<sup>2</sup> são definidos cerca de 8 conjuntos de linhas,

cada um contendo 3 dispositivos isolados cujo formato está ilustrado no *zoom* superior à direita. Para cada dispositivo de uma dada linha, o contato de dreno é comum (*pad* mostrado à direita da máscara), enquanto a fonte é individual (trio de *pads* mostrado à esquerda da máscara). A configuração adotada é interessante porque garante a fabricação de 24 dispositivos simultaneamente por *chip*, aumentando bastante as chances de sucesso ao final de todas as etapas de fabricação e introduzindo o caráter “em série” para a nossa produção de amostras.

Como a impressão dos eletrodos no substrato constitui a primeira etapa de litografia óptica adotada neste caso, a máscara também deverá conter marcas de alinhamento, mostradas como dois padrões de cruzes na parte inferior do *chip*. Tais marcas são essenciais para o alinhamento de outros padrões em etapas subsequentes de litografia, como veremos a seguir.

Uma vez depositado sobre o substrato, o filme de grafeno + PMMA cobrirá todos os contatos metálicos, precisando ser padronizado para garantir o isolamento elétrico de cada dispositivo. Uma segunda etapa de litografia é então utilizada: deposita-se uma camada de fotoresiste sobre o filme de grafeno + PMMA que é exposta à luz a partir de uma segunda máscara que será alinhada à máscara de contatos. Essa máscara, conhecida como máscara de corrosão é projetada de modo a definir regiões do filme de resiste em torno dos eletrodos principais que não serão sensibilizadas e possuem dimensões  $45 \times 63 \mu\text{m}^2$ , como pode ser visto na Fig.5.18 a). Desta forma, uma região retangular de grafeno sob resiste é então protegida e mantida após a exposição da área restante. Após a exposição e revelação do fotoresiste sensibilizado, a camada de PMMA + grafeno não protegida é eliminada do substrato utilizando-se um processo de corrosão por plasma de oxigênio ( $O_2$ ) a  $80^\circ\text{C}$ , restando portanto, apenas grafeno + PMMA sob a área de fotoresiste não afetada, como pode ser visto em b). Os *chips* são então mergulhados em uma solução de N-methyl-2-pyrrolidina (1165) para a remoção do fotoresiste ao redor dos eletrodos.

Finalmente, o PMMA é removido em acetona seguido por tratamento térmico em atmosfera de argônio e hidrogênio (50%  $\text{Ar}/H_2$  -  $300^\circ\text{C}$  por 4 horas). O aspecto final de cada dispositivo é mostrado na Fig. 5.18(c) e a resistência típica encontrada nessa configuração, retirada do caráter ôhmico da curva de corrente ( $I_{SD}$ ) versus tensão de fonte e dreno ( $V_{SD}$ ), está em torno de 0.8 a 3  $\text{k}\Omega$ . Devido à proximidade dos três *pads* dos eletrodos de fonte, são encontrados problemas de curto circuito quando a corrosão do grafeno+PMMA não é efetiva. Além disso a “quebra” do grafeno, juntamente com a permanência de resíduos de PMMA sobre ele também

são inconvenientes ocasionais. Tais problemas, decorrentes do processo de fabricação, estão ilustrados na Fig.5.18 (d) por imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

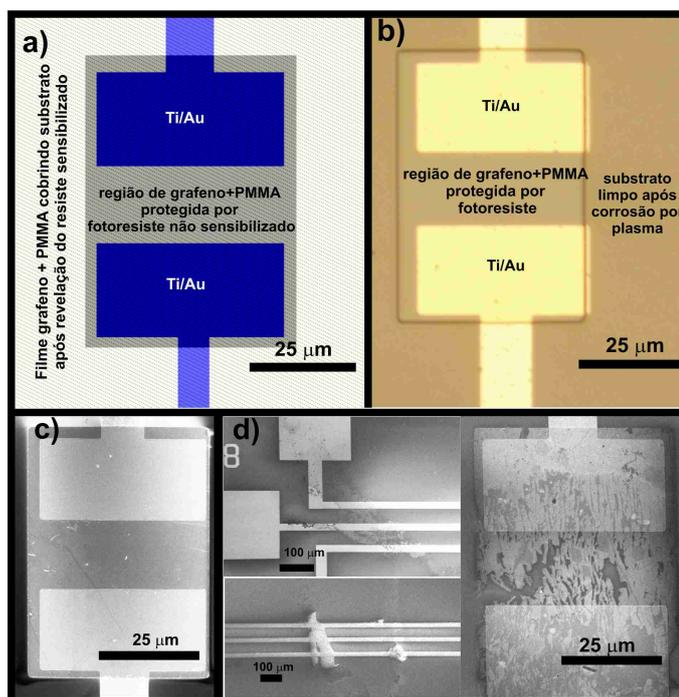


Figura 5.18: Padronização do grafeno ao redor dos eletrodos para isolamento elétrico dos dispositivos. (a) Uma segunda máscara litográfica define regiões retangulares de fotoresiste que não serão sensibilizadas pela luz, protegendo o grafeno sob elas. (b) Após a revelação do resiste sensibilizado, o chip é submetido a um plasma de  $O_2$  para corrosão do filme de grafeno + PMMA não protegido por fotoresiste. (c) Imagem de SEM do aspecto final dos dispositivos isolados após a remoção do fotoresiste e limpeza térmica do PMMA. (d) Imagens de SEM de problemas típicos decorrentes do processo de fabricação: curto circuito entre dispositivos do mesmo conjunto de linhas em virtude da proximidade dos contatos metálicos e permanência de resíduos de PMMA mesmo após a limpeza.

## 5.7.2 Aparato experimental

O aparato experimental utilizado para a produção de cortes controlados em grafeno está ilustrado na Fig.5.19 e consiste basicamente de um sistema optoeletrônico para imageamento.

Uma fonte pulsada de luz branca super contínua KOHERAS *SuperK<sup>TM</sup>* (taxa de repetição  $f=25$  kHz e largura do pulso 1-2 ns) [130] de largo espectro de emissão (à qual nos referiremos como *laser*) é acoplada a um microscópio invertido e focalizada nas amostras de grafeno com uma objetiva 40× Olympus de alta abertura numérica (AN=0.9). O feixe de luz pode ser varrido sobre a amostra utilizando-se espelhos piezo-elétricos com uma resolução espacial do “passo” de 29 nm e com velocidade e direções arbitrariamente definidas através de uma interface.

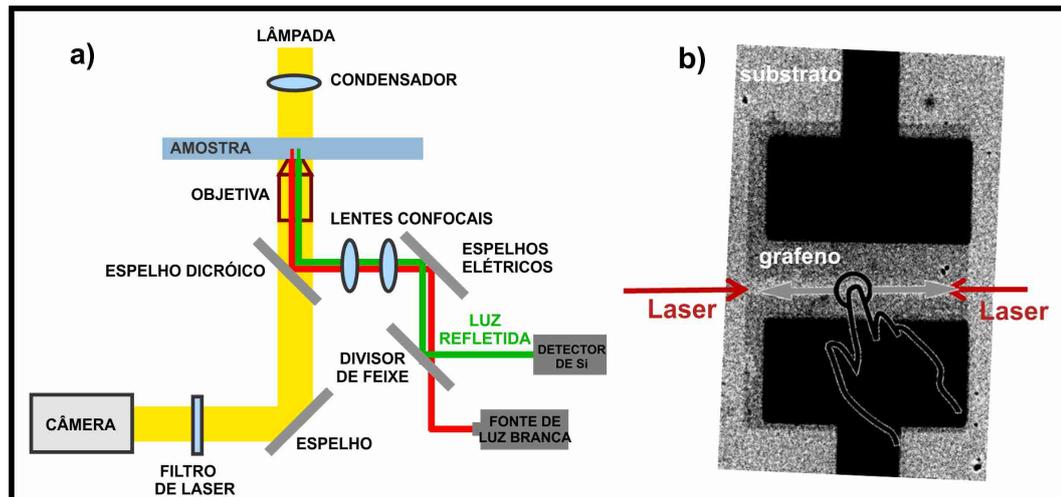


Figura 5.19: a) Esquema de um sistema de imageamento optoeletrônico utilizado para a produção dos cortes nas amostras de grafeno. Os direcionamentos das fontes de luz são indicados para a lâmpada de halogênio (amarelo) que tem a função de iluminar a amostra, para o *laser* (vermelho) e para a luz refletida da amostra (verde). Espelhos piezo-elétricos movem o feixe de luz branca sobre a amostra. Duas lentes confocais expandem tal feixe e o espelho dicróico reflete-o enquanto transmite a iluminação da lâmpada. O fotodetector de silício coleta a luz refletida da amostra. Um filtro óptico isola a iluminação da lâmpada e bloqueia a luz do *laser* da entrada da câmera Sony [131]. b) Imagem de um dos dispositivos fornecida pela câmera Sony. Em preto estão os eletrodos de fonte e dreno, em cinza escuro o grafeno e em cinza claro o substrato.

Ao feixe de *laser* é associado um cursor de modo que sua posição pode sempre ser identificada, mesmo estando desligado (semelhantes algoritmos são utilizados para controle da posição em montagens de pinças ópticas). Um filtro óptico isola a iluminação proveniente da lâmpada (*bright-field*) e bloqueia o *laser* da entrada de uma câmera CCD Sony XCD-V60 que automaticamente grava a posição do feixe de *laser* [131]. A montagem descrita acima justifica a escolha dos substratos transparentes para este trabalho.

O sucesso deste sistema de imageamento para monitoramento dos cortes no grafeno em tempo real, provém do fato de que o grafeno absorve cerca de 2% da luz branca, não sendo completamente transparente [132]. Dessa forma é possível observar o contraste entre o grafeno, os eletrodos e o substrato (ver Fig.5.19-b), identificando exatamente a margem do filme a partir da qual inicia-se o corte.

Apoiada ao microscópio invertido, há ainda uma pequena base utilizada como uma estação para três micromanipuladores com pontas metálicas destinadas à realização das medidas elétricas que ocorrem simultaneamente ao processo de imageamento. Duas pontas estarão em contato com os *pads* de fonte e dreno, permitindo o fluxo de corrente ao longo do grafeno

enquanto a terceira ponta será utilizada para modular tal corrente, através de uma tensão de *gate* que será estudada posteriormente. A Fig. 5.20 ilustra a parte da montagem experimental destinada à caracterização elétrica dos dispositivos [133].

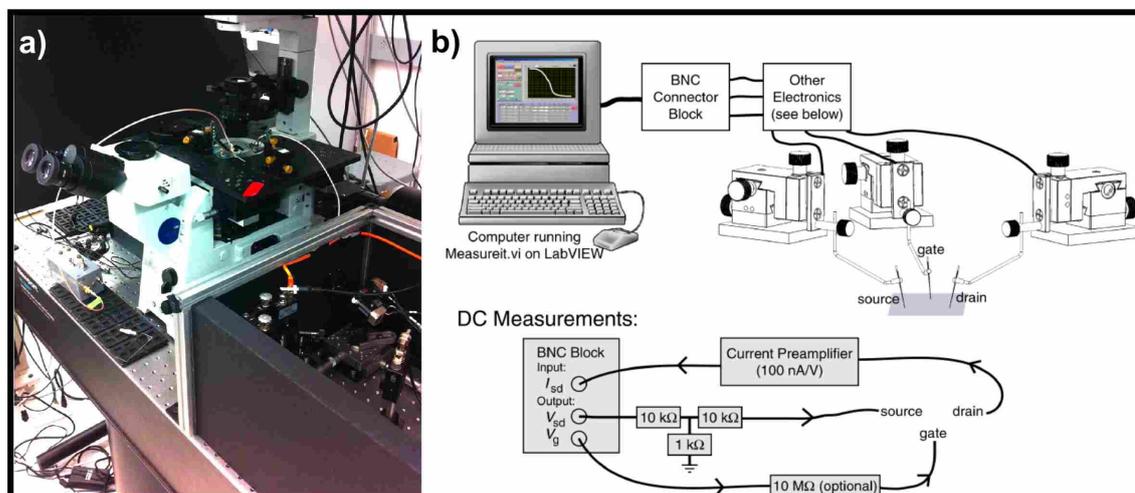


Figura 5.20: Montagem experimental acoplada ao sistema óptico que permite a realização das medidas elétricas simultaneamente ao processo de imageamento do corte. a) Imagem real do sistema que mostra uma base encaixada ao microscópio invertido possibilitando o apoio de uma estação de pontas. b) Uma tensão DC  $V_{SD}$  é aplicada ao eletrodo de fonte enquanto um programa LabVIEW é usado para medir a corrente  $I_{SD}$  através do dreno e variar a tensão de *gate* quando necessário [133].

As medidas elétricas são controladas através dos programas LabVIEW e Measureit. O programa aplica e lê tensões em um *DAQ card* digital-analógico (PCI-6221) conectado a um sistema de conectores BNC (BNC-2110), ambos da *National Instruments*. Os sinais eletrônicos são transferidos dos cabos BNC para os dispositivos de grafeno através de pontas acopladas a microposicionadores xyz, como ilustrado na Fig.5.20 [134]. As tensões  $V_{SD}$  aplicadas ao grafeno pela *DAQ card* são da ordem de 10mV-1V. Na realidade as tensões aplicadas na fonte são 11 vezes maiores do que as tensões desejadas 10mV-1V no grafeno, uma vez que elas passam por um divisor de tensão 10:1 feito com resistores de 10 kΩ e 1 kΩ. Finalmente, a corrente através do grafeno é medida usando-se um pré-amplificador de corrente.

### 5.7.3 Procedimentos para ablação do grafeno e características do corte

Antes da execução de qualquer corte no grafeno, a resistência dos dispositivos é medida para comprovar a qualidade elétrica das amostras produzidas. Em geral, amostras com a aparência

como indicada na Fig.5.18 c) apresentam resistências da ordem de 800  $\Omega$  a 3 k $\Omega$ , tipicamente ilustradas na Fig.5.21 a).

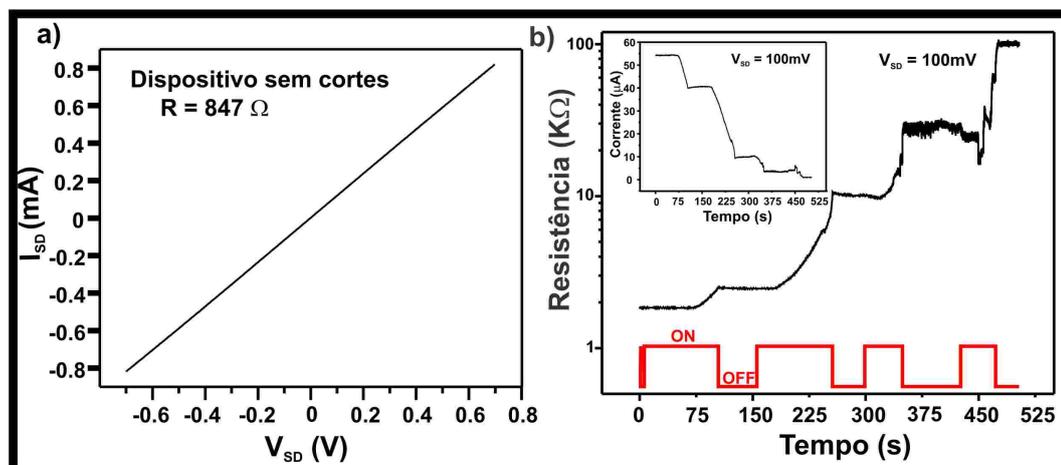


Figura 5.21: a) Curva típica de  $I_{SD}$  versus  $V_{SD}$  para os dispositivos de grafeno antes da execução de cortes por ablação. As resistências das amostras são da ordem de 800  $\Omega$  a 3 k $\Omega$ . b) Comportamento da resistência de um dispositivo típico em função do tempo à medida em que o grafeno é cortado.

Após breve caracterização elétrica damos início ao procedimento padrão utilizado para esculpir os grafenos, descrito como segue: o feixe do *laser* é inicialmente posicionado em uma das margens do grafeno que encontra-se em atmosfera. Aplicando-se tensões controladas nos espelhos piezo-elétricos, o feixe se move e um primeiro corte é realizado, paralelo aos eletrodos e em direção ao centro da folha. Durante todo esse processo de queima do grafeno, uma tensão de fonte e dreno  $V_{SD}=100\text{mV}$  é mantida constante entre os eletrodos e o aumento da resistência da amostra pode ser monitorado em função do tempo, *via* um programa LabVIEW.

A grande vantagem do *software* utilizado é que além de monitorar a resistência da amostra, o usuário é capaz de fornecer um valor de resistência específico/desejado ao programa, que denominamos *setpoint*. Uma vez alcançado esse valor, o programa muda automaticamente o estado do *laser*, desligando-o (*OFF* na Fig.5.21-b). Com o *laser* desligado, o cursor que determina sua posição é levado até a outra margem do grafeno, seguindo a mesma direção do corte inicial (ver Fig. 5.19-b). O *laser* é então novamente ligado (estado *ON*) e, estabelecendo-se um valor de resistência maior do que o *setpoint* anterior, sucessivos cortes podem ser executados em direção ao primeiro corte, confinando a folha de grafeno em *nanocontractions* ou nanofitas. A Fig.5.21 b) ilustra o comportamento da resistência em função do tempo para um grafeno que foi sendo confinado até atingir o *setpoint* de 100 k $\Omega$ . O *inset* mostra a mesma medida em função da corrente de fonte e dreno  $I_{SD}$ .

A Fig. 5.22 a) ilustra o processo de corte descrito.

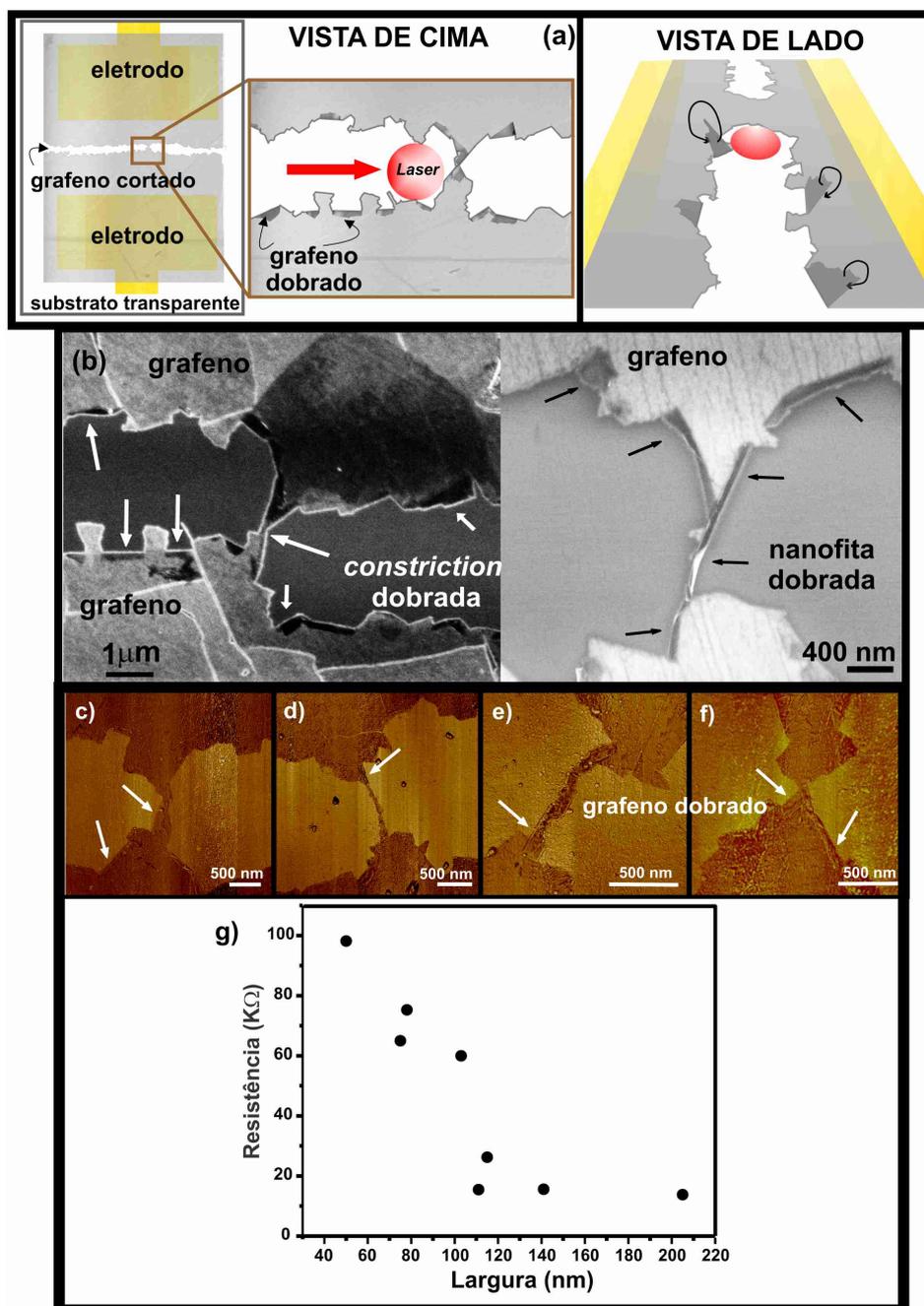


Figura 5.22: a) Desenho do grafeno CVD padronizado sobre eletrodos de Ti/Au mostrando o caminho do *laser* de ambos os lados. As vistas de cima e lateral do processo de corte ressaltam a formação de dobras durante o procedimento. b) Imagens de SEM de dois cortes em sentidos opostos que produzem uma *nanoconstriction* e nanofita centradas na folha de grafeno. (c-f) Imagens de fase de AFM para diferentes nanofitas e *nanoconstrictions* esculpidas da mesma maneira como mostrado em a). Todas as imagens indicam que o grafeno acaba se dobrando durante o processo de corte, gerando nanoestruturas de poucas camadas nas margens dos cortes. g) Comportamento resistência *versus* largura para várias estruturas confinadas de grafeno.

Técnicas de SEM e AFM foram utilizadas para caracterizar a forma dos nanocanais de grafeno obtidos que são mostrados em (b-f). Interessantemente as bordas obtidas apresentam duas características marcantes: 1 - são aparentemente bastante retilíneas e 2 - durante o processo de ablação do grafeno algumas regiões da folha acabam se dobrando, como indicado pelos detalhes mais escuros nas margens dos cortes, de modo que o canal pode apresentar-se como uma região de multicamada.

Imagens de contraste de fase de AFM são mostradas na Fig.5.22 (c-f): a cor mais clara corresponde ao substrato de sílica fundida, enquanto as regiões de marrom mais escuro remetem ao grafeno. As imagens de AFM confirmam a formação de ambos os tipos de nanoestruturas: *nanoconstrictions* e nanofitas, e confirmam que as bordas dos cortes são aparentemente bem retas e dobradas (veja setas na figura), correspondendo a estruturas de 2 a 4 camadas, de modo que o canal confinado pode emergir como uma multicamada de grafeno.

Usando nosso método, resistências na faixa de 10-100 k $\Omega$  são facilmente obtidas, produzindo regiões confinadas de grafeno que variam de microns a dezenas de nanômetros, como mostrado na Fig.5.22 g). É importante ressaltar que as larguras dos canais estão provavelmente superestimadas, uma vez que as técnicas utilizadas podem não estar sendo capazes de distinguir regiões mais finas ou quebradas dentro do canal. Esta observação é confirmada pelo fato de obtermos resistências maiores, da ordem de M $\Omega$  e entretanto a largura do canal não pôde ser claramente determinada por AFM e SEM.

## 5.8 Entendendo o processo de corte

O entendimento do processo de ablação do grafeno já foi reportado na literatura sendo atribuído a mecanismos térmicos e não térmicos gerados por fontes de luz contínuas (*cw*) ou pulsadas. Em geral *lasers cw* e *lasers* pulsados de baixa fluência (Joules/cm<sup>2</sup>) são capazes de criar um aquecimento localizado suficiente para a sublimação do carbono [116, 117]. Por outro lado, *lasers* de pulso ultra-curto (tipicamente femtosegundos) caracterizados por alta fluência, são capazes de transferir energia para a rede a taxas significativamente mais rápidas do que o tempo de relaxação do fônon, em uma escala de tempo menor do que a difusão térmica. Esse mecanismo único e extremamente rápido de transferência de energia pode levar à ejeção de material. Para amostras em atmosfera, é preciso também considerar a oxidação do grafeno que

deve ocorrer acima de  $400^{\circ}\text{C}$  [112].

Outro ponto interessante do nosso trabalho refere-se ao fato de que vários nanocanais de grafeno apresentam-se sob a forma de multicamadas, devido ao dobramento da folha durante o corte. Yoo e colaboradores recentemente reportaram que uma monocamada de grafeno CVD em substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  dobra-se no processo de ablação por *laser* como ilustrado na Fig. 5.23.

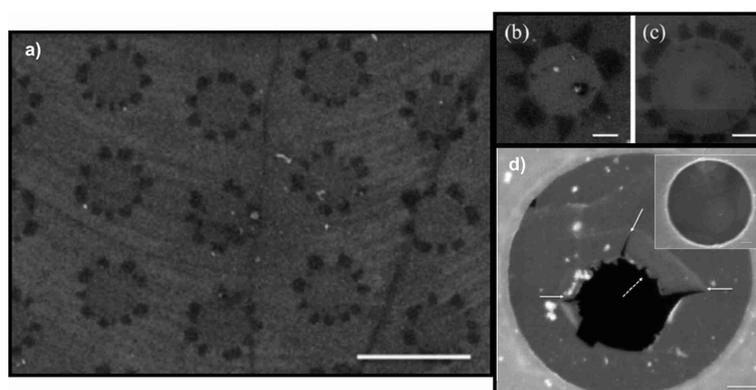


Figura 5.23: Resultados experimentais de Yoo *et al.* [135]. a) Imagens de SEM das estruturas de grafeno dobradas (flores de grafeno) produzidas por um único pulso. As regiões mais escuras correspondem às dobras e as áreas circulares correspondem às regiões queimadas pelo *laser*, expondo o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . A fluência utilizada foi de  $152\text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Barra de escala corresponde a  $2\mu\text{m}$ . b) *Zoom* em uma das flores de grafeno produzidas à fluência de  $108\text{ mJ}/\text{cm}^2$  e c)  $217\text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Barras de escala correspondem a  $300\text{ nm}$ . d) Imagem de SEM de um grafeno suspenso em uma grade de transmissão irradiado por um único pulso à fluência de  $108\text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Nota-se a ausência de dobras. No *inset*, a imagem do grafeno antes da irradiação.

Os autores irradiaram a folha com um *laser* pulsado (duração do pulso de 100 fs) de Ti:Safira [135] e verificaram que grafenos apoiados sempre dobram-se para valores de fluência do *laser* acima de um valor limite. Experimentos complementares utilizando outros tipos de substratos também foram realizados e indicaram resultados similares. Um experimento controle irradiando um grafeno suspenso sobre uma grade de transmissão indicou que o processo de dobramento não ocorre como ilustrado na Fig. 5.23. Essas observações apontam que uma interação entre grafeno e substrato é crucial para o processo de dobramento da folha e está relacionado à diferença de coeficientes de expansão térmica entre os dois materiais: devido ao forte acoplamento com o *laser*, o substrato expande-se mais rapidamente do que o grafeno, provocando as dobras.

### 5.8.1 Análise das bordas por TEM

Visando observar com maior resolução as estruturas multicamadas presentes em nossas amostras e avaliar a aparência das bordas formadas, grafeno CVD foi transferido do cobre para uma grade 10 nm SiN/Si de TEM e alguns cortes foram produzidos na folha utilizando-se o mesmo aparato experimental descrito anteriormente. A investigação dos cortes formados foi feita usando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Campo-Escuro (*dark-field* DF-TEM), em colaboração com a estudante de Doutorado Pinshane Huang da Universidade de Cornell [136].

A Fig.5.24 a) mostra uma região do grafeno suportada pela grade.

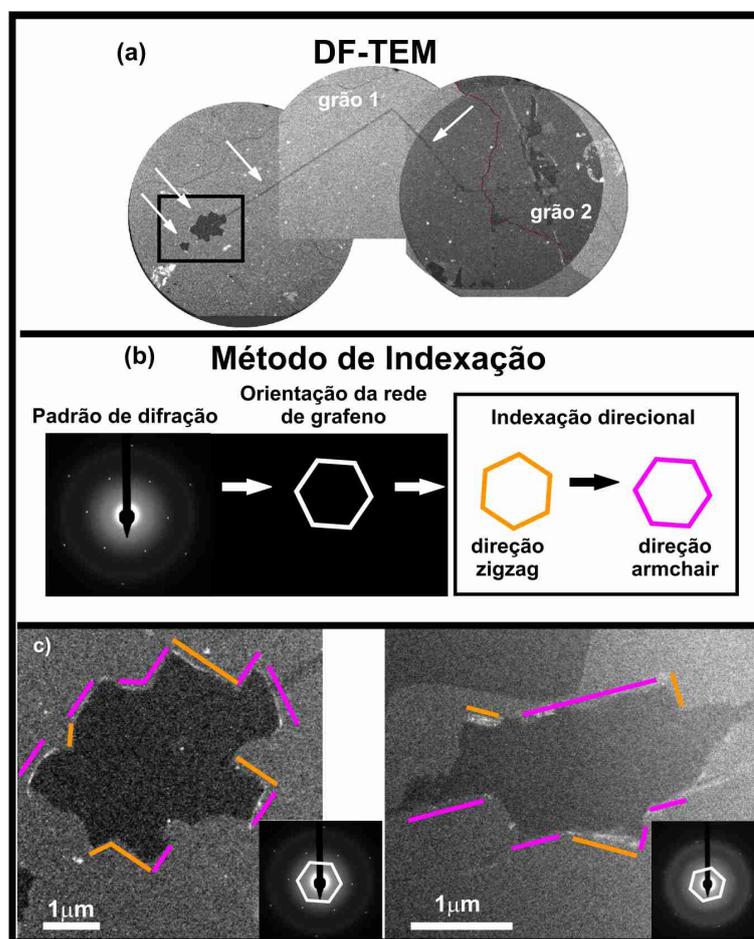


Figura 5.24: a) Composição de imagens de DF-TEM para uma região do grafeno sobre uma grade de SiN/Si. A linha bonina representa o contorno entre dois diferentes grãos de grafeno [136] e as setas indicam regiões de grafeno queimadas pelo *laser*. b) Padrão de difração para a região de grafeno destacada pelo quadrado em a), definindo a orientação da rede. A partir daí, um método de indexação para as direções cristalográficas *zigzag* (laranja) e *armchair* (magenta) é estabelecido. c) Diferentes regiões queimadas cujas bordas são inspecionadas em termos do método de indexação ilustrado em b).

Nota-se a presença de dois diferentes grãos de grafeno, cuja interface é indicada pela linha bonina na figura. A grande parte dos cortes produzidos encontra-se no grão 1 e são indicados pelas setas em a). É importante ressaltar que a potência utilizada para produzir os cortes no grafeno apoiado sobre um filme extremamente fino de SiN precisa ser menor do que o valor usual empregado para grafeno sobre sílica fundida, caso contrário a membrana de SiN é facilmente destruída. Dessa forma, algumas regiões de grafeno não estão completamente "queimadas", como pode ser visto pelas linhas retas em a). Portanto, nós dirigiremos nossa investigação apenas para as áreas onde a ablação foi plenamente realizada, como a região destacada pelo quadrado, pois são estas as regiões que fazem correspondência direta à situação original do experimento proposto.

A Fig. 5.24 b) mostra o padrão de difração para o grafeno da região destacada pelo quadrado em a) (grão 1) e a orientação da rede é obtida diretamente a partir daí [136]. Baseado nisso, um método de indexação é criado para definir as direções cristalográficas do grafeno: *zigzag* e *armchair*, rotacionadas de  $30^\circ$  e  $60^\circ$  do padrão de difração respectivamente, conforme já explicado no capítulo 2 (ver Fig. 2.17).

Em outras palavras, se o processo de corte puder produzir bordas (neste caso dobradas) na direção *zigzag*, elas estarão ao longo das linhas em laranja, enquanto que bordas produzidas na direção *armchair* estarão ao longo das linhas em magenta. Os cortes podem ser vistos como grandes áreas facetadas e a inspeção de suas bordas, baseada no método de indexação em b), está mostrada na Fig. 5.24 c). Interessantemente, mesmo que o trajeto do laser não ocorra em uma direção cristalográfica específica, o que notamos é que bordas cristalográficas podem ser obtidas, embora não preferencialmente. Estes resultados são promissores uma vez que estudos mais aprofundados poderiam prover uma estratégia para produzir bordas cristalográficas de uma maneira mais controlada, utilizando-se a técnica de ablação por *laser*. Ainda assim, é importante notar que não estamos investigando essas bordas em resolução atômica, de modo que as mesmas podem ainda ser irregulares nessa escala.

O estudo do processo da formação e propagação de rasgos na folha de grafeno é essencial não apenas para o entendimento das propriedades fundamentais de interações interatômicas em 2D, mas também gera ramificações importantes para estudos de aplicações mecânicas, eletrônicas e térmicas do material [137]. Em um recente trabalho, Kim *et al.* [137] investigaram rasgos em grafeno CVD suspenso em uma grade de TEM como visto na Fig.5.25 a). Nesse caso, os

rasgos analisados (*tear*, indicado na figura) foram originados ocasionalmente, devido ao *stress* mecânico gerado durante o processo de transferência do grafeno do cobre para a grade.

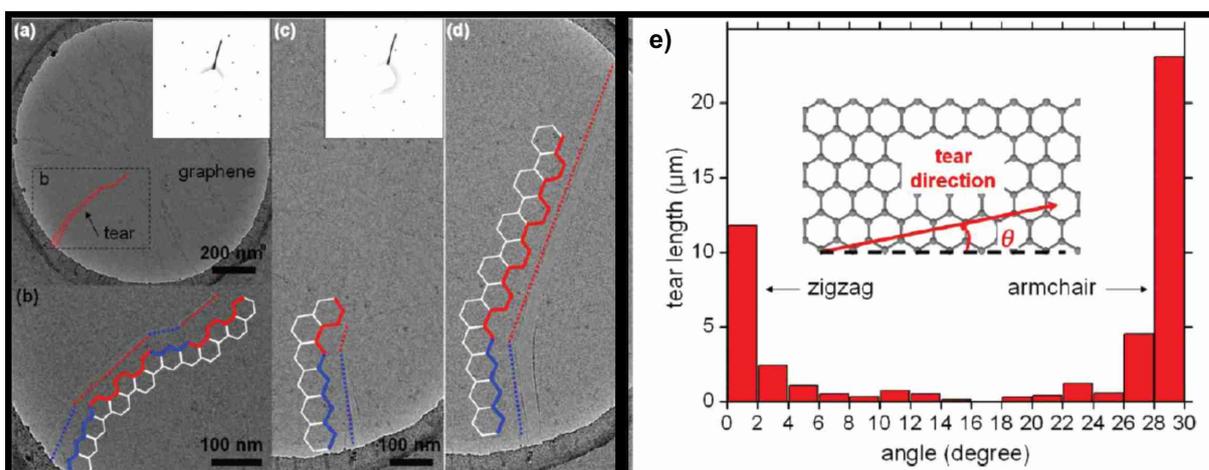


Figura 5.25: Rasgos em uma membrana de grafeno suspensa. a) Imagem de TEM de um grafeno suspenso transferido para uma grade de transmissão. O *inset* é o padrão de difração do grafeno. O retângulo pontilhado representa o campo de visão para o painel b. b) Zoom na imagem do rasgo em a. Os rasgos aparecem como linhas retas com ocasionais mudanças de  $30^\circ$  na direção. As linhas pontilhadas em vermelho e azul representam bordas *armchair* e *zigzag*, respectivamente. c) Imagem de TEM de outra área de grafeno rasgada, antes da propagação do rasgo. O *inset* é o padrão de difração do grafeno. d) Propagação do rasgo em c sob a ação do feixe eletrônico. A nova linha rasgada permanece retilínea, mantendo a direção *armchair* da rede de grafeno. e) Histograma da dependência angular nas bordas rasgadas.  $0^\circ$  é definida como a direção ao longo das linhas *zigzag* da rede do grafeno (*inset*). A maior parte dos rasgos estão alinhados nas direções *armchair* e *zigzag* [137].

Para investigar a cristalografia das bordas, os autores utilizaram difração de elétrons nas regiões dos rasgos. Em um diâmetro de  $1.2 \mu\text{m}$ , as áreas da membrana suspensa eram tipicamente monocristais, pertencendo a um mesmo grão de grafeno. O *inset* na Fig.5.25 a) mostra o padrão de difração do grafeno para a região associada. Nota-se que as bordas rasgadas estão alinhadas nas direções *armchair* e *zigzag*, representadas em b) pelas linhas pontilhadas em vermelho e azul, respectivamente. Análises similares em diferentes regiões rasgadas, como ilustrado em c), consistentemente mostram que as bordas do grafeno são retilíneas e seguem as mesmas direções *armchair* e *zigzag*, com ocasionais mudanças de direção em múltiplos de  $30^\circ$ . Em c) e d) é mostrada a mesma área de grafeno antes e depois de irradiada pelo feixe eletrônico. A irradiação leva à propagação do rasgo que se mantém retilíneo, mantendo a direção *armchair* da rede do grafeno, conforme indicado em d).

A Fig.5.25 e) mostra um histograma com a dependência da direção cristalina para as bordas rasgadas investigadas pelos autores. Para propósitos estatísticos, foram analisadas cerca de 50

rasgos em membranas de grafeno.  $0^\circ$  foi definida como a direção ao longo das linhas *zigzag*. Interessantemente, as linhas na direção *armchair* mostraram-se cerca de duas vezes mais frequentes do que na direção *zigzag*. A prevalência das direções cristalográficas *armchair* e *zigzag* e as mudanças angulares abruptas entre essas direções levaram Kim e colaboradores à busca por mais informações sobre esse processo de rasgo em grafeno, recorrendo à análises teóricas que serão resumidas a seguir.

Os autores consideraram uma folha de grafeno sujeita à tensão (*strain*) aplicada a um ângulo  $\chi$  da direção *armchair*. O *inset* na Fig.5.26-esquerda mostra possíveis caminhos para a propagação de um pequeno rasgo na folha.

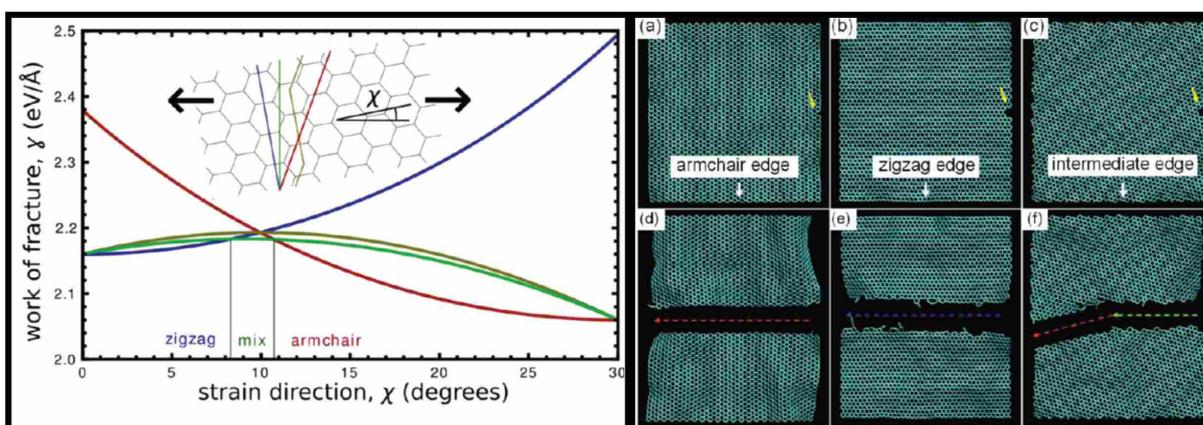


Figura 5.26: À esquerda: dependência energética dos rasgos em grafeno em função da direção do *strain* aplicado relativo à direção *armchair*. Para uma dada orientação local  $\chi$  do *strain* relativo à rede de grafeno, a curva de menor energia representa a direção favorável para propagação do rasgo. *Armchair* e *zigzag* devem ser observadas preferencialmente. À direita: simulações de rasgos no grafeno. (a-c) Folhas retangulares de grafeno com pequenos rasgos nas bordas direitas, marcados pelas setas amarelas [137].

Em verde é mostrado o caminho mais curto e normal ao *strain* aplicado, com uma orientação intermediária do rasgo; em vermelho e azul a propagação se dá ao longo de direções puramente *armchair* ou *zigzag*; ou em oliva um caminho composto de longos trechos *zigzag* e segmentos em *armchair*. O gráfico na Fig.5.26- esquerda mostra a dependência energética de cada tipo de propagação em função da orientação do *strain*, usando expressões analíticas para a energia da borda.

Para um dado ângulo  $\chi$ , o modelo prevê a curva mais baixa em energia para representar a direção de propagação do rasgo energeticamente preferida. Pela análise do gráfico pode ser visto que há somente um pequeno intervalo de orientações do *strain* para as quais direções

intermediárias de propagação do rasgo são favoráveis e, sob condições realísticas de distribuições de *strain* não homogêneas (que variam à medida que o rasgo se propaga), somente direções retilíneas *armchair* ou *zigzag* deveriam ser vistas [137].

Finalmente, para verificar as previsões desse argumento energético, os autores simularam rasgos em grafeno sob tensão usando o mesmo campo de força utilizado para a obtenção do gráfico anterior, como ilustrado na Fig.5.26-direita. Folhas retangulares de grafeno foram simuladas com a presença de pequenos rasgos nas bordas da direita, marcados com setas amarelas na figura (a-c). A rede de grafeno é orientada com a horizontal ao longo de bordas a) *armchair*, b) *zigzag* e c) *intermediária*. Tensão é aplicada verticalmente e induz a propagação dos rasgos da direita para a esquerda e os resultados finais da propagação são mostrados na Fig.5.26 (d-f). As bordas rasgadas mantêm o caráter retilíneo nas direções *armchair*-d (linhas vermelhas pontilhadas) e *zigzag*-e (linhas azuis pontilhadas). Para as bordas intermediárias-f, vale a análise energética feita anteriormente: o rasgo segue inicialmente a direção horizontal prevista, mas sofre um desvio para seguir a direção *armchair*, minimizando portanto a sua energia. Nota-se ainda que as bordas rasgadas, especialmente a *armchair*, exibem estruturas de bordas "atomicamente limpas".

Enfim, acreditamos que os comportamentos vistos e previstos por Kim e co-autores podem também estar acontecendo em nossos experimentos uma vez que o processo de corte envolvendo o *laser* criaria um rasgo que se propagaria em uma dessas direções preferenciais, deixando uma dobra também em uma dessas direções preferenciais. Isso pode ser melhor visto na Fig.5.27 a) que ilustra imagens de SEM de cortes feitos pelo *laser* em diversas direções da folha de grafeno, utilizando nosso aparato experimental. Note a correspondência dessas imagens à Fig. 5.22 a) - vista de lado. Os rasgos ocorrem de maneira não paralela ao corte produzido pelo *laser*, de modo que podem ser medidos os ângulos entre os rasgos e as dobras produzidas.

Em b) são exemplificadas medidas de diversos ângulos tomados entre o rasgo e a dobra formada. Mais de 40% das dobras analisadas apresentam-se sob um ângulo entre  $87^\circ$  e  $95^\circ$  em relação ao respectivo rasgo. Interpretamos portanto que, caso o rasgo seja formado na direção cristalográfica *armchair* (*zigzag*), plenamente possível como indicado nas imagens de TEM, a dobra se apresentará majoritariamente na direção perpendicular *zigzag* (*armchair*), considerando que o desvio dos ângulos medidos em relação a  $90^\circ$  foram devido ao instrumento de análise adotado. Além disso, nota-se a presença de picos de amostragem em torno dos

ângulos de  $60^\circ$  e  $120^\circ$  que, conforme descrito no capítulo 2, preservam a cristalografia da borda. Ou seja, o método de produção de nanocanais desenvolvido pode ser um método interessante para obtenção de bordas dobradas com cristalografia bem definida.

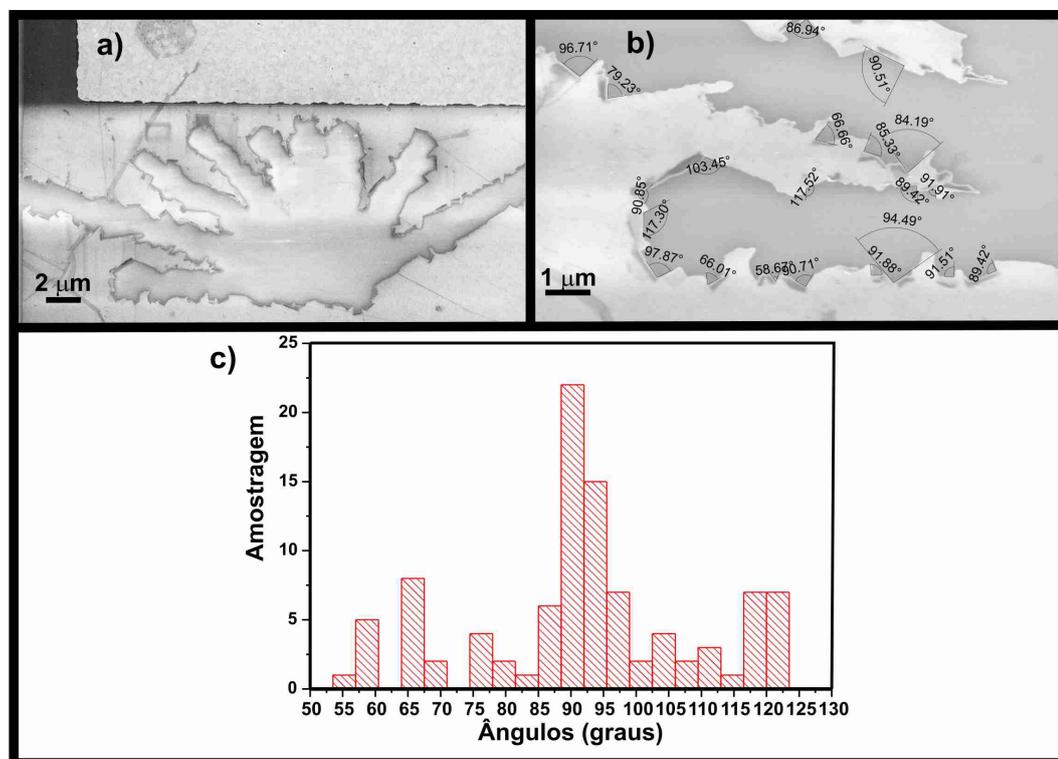


Figura 5.27: a) Imagens de SEM de vários cortes produzidos na folha de grafeno pelo *laser*. b) Análise dos ângulos entre os rasgos e as dobras estabelecidas após a ablação do *laser*. c) Histograma com amostragem de ângulos presentes em diversas análises como as indicadas em b). A grande maioria dos ângulos medidos está entre  $87^\circ$  e  $95^\circ$ .

## 5.9 Comportamento elétrico dos nanocanais produzidos

Esta seção é dedicada à análise do comportamento elétrico dos nanocanais produzidos. São apresentados os resultados típicos das curvas  $I_{SD}$  vs  $V_{SD}$  à medida em que o grafeno estreita-se sob a forma de um nanocanal, realizadas à temperatura ambiente e em atmosfera. Medidas de transcondutância são também realizadas utilizando-se uma configuração de transistor de efeito de campo com *top gate* líquido e os cuidados experimentais necessários para este tipo de medida são identificados.

À medida em que a folha de grafeno é confinada a um canal estreito, a curva  $I_{SD}$  vs  $V_{SD}$  adquire um comportamento não linear mais expressivo, sugerindo a formação de barreiras de

tunelamento no grafeno, consistentemente com outros resultados apresentados na literatura [126, 138, 139]. Como uma referência, o *inset* superior esquerdo na Fig.5.28 mostra a curva  $I_{SD}$  vs  $V_{SD}$  para uma amostra padrão, assim que preparada, apresentando um comportamento ôhmico com resistência de  $847 \Omega$ .

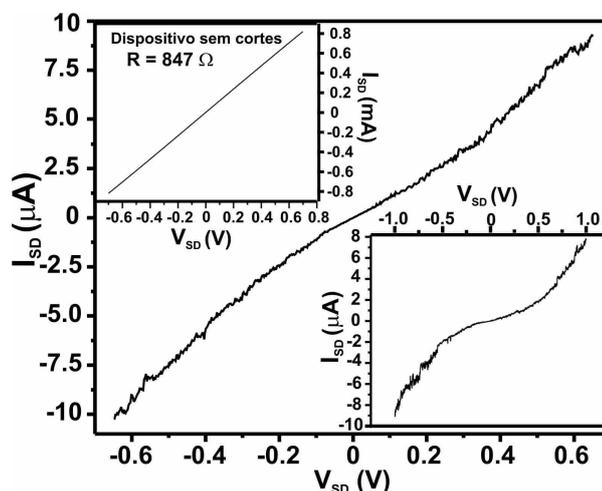


Figura 5.28: Não linearidade da curva  $I_{SD}$  vs.  $V_{SD}$ , obtida à temperatura ambiente para um nanocanal de grafeno de  $\sim 83 \text{ k}\Omega$  produzido por ablação por *laser*. O *inset* superior esquerdo mostra o comportamento ôhmico para mesma amostra, antes de qualquer corte. O *inset* inferior exemplifica não linearidades mais expressivas para um nanocanal de atinge  $0.3 \text{ M}\Omega$  em  $V_{SD} = 100 \text{ mV}$ .

Após o procedimento de corte, um comportamento não linear é estabelecido, como indicado no quadro central da Fig. 5.28 para um canal de  $\sim 83 \text{ k}\Omega$  (resistência avaliada em  $V_{SD} = 100 \text{ mV}$ ). Não-linearidades mais expressivas são observadas em canais ainda mais confinados, como mostrado no *inset* (baixo à direita), caso em que a resistência da amostra atinge  $0.3 \text{ M}\Omega$ .

Em uma primeira aproximação, podemos entender o comportamento geral das amostras estudadas conforme descrito por John G. Simmons [139], que estudou o comportamento para a corrente que flui entre dois eletrodos separados por um isolante para uma barreira de potencial genérica. Simmons encontrou que no regime de baixas tensões, a densidade de corrente  $J$  é uma função linear de  $V_{SD}$ , ou seja, a junção é ôhmica, enquanto que para altas tensões  $J$  apresenta um comportamento exponencial, conforme notado em nossos resultados. Uma análise mais aprofundada de nossas amostras, com medidas à baixa temperatura seria necessária para um melhor entendimento da natureza dos nanocanais e do comportamento elétrico observado.

É importante dizer que o comportamento elétrico de barreiras de tunelamento é também visto para junções fisicamente quebradas, caso em que o isolante corresponde a um *nanogap*

físico entre os eletrodos [138]. Neste contexto, é necessário obter mais informações sobre a real estrutura dos nanocanais de grafeno produzidos pelo nosso método. Para tanto, resolvemos investigar as propriedades dos dispositivos quando sujeitos a uma configuração de transistores de efeito de campo, apropriando-nos de um *top gate* líquido como o terceiro terminal. Detalhes do processo de medidas e os resultados correspondentes estão descritos nas próximas subseções.

### 5.9.1 Transistores de grafeno com *gate* via eletrólito

Conforme já discutido em capítulos anteriores, uma medida elétrica no grafeno envolvendo a configuração de 3 terminais (fonte, dreno e *gate*) envolve introduzir uma pequena diferença de potencial  $V_{SD}$  no eletrodo de fonte e medir a corrente pelo eletrodo de dreno, enquanto varia-se a tensão de *gate* através do terceiro contato, até então, Si dopado. Nesta configuração, já detalhada anteriormente, a tensão de *back gate* aplicada induz (ou depleta) cargas no grafeno, modulando a corrente no canal, em um processo semelhante ao de um capacitor de placas paralelas, em que o  $SiO_2$  atua como o dielétrico.

Neste experimento, ao invés de modularmos a corrente no canal de grafeno utilizando-se um contato de *back gate*, utilizaremos um fio metálico inserido em uma solução iônica (eletrólito) que cumprirá um papel semelhante ao  $SiO_2$  da configuração anterior. Nesse caso, o processo de *gating* é denominado “*gate* por eletrólito” ou comumente “*gate* eletroquímico” e têm sido extensivamente aplicado em estudos envolvendo nanotubos de carbono [140, 141] e grafeno [142, 143, 144].

Nesta subseção serão apresentadas noções básicas sobre como aproximar um *setup* de *gate* eletroquímico por um circuito básico de resistores e capacitores e sobre como é possível induzir cargas no canal de grafeno através de um fio em uma solução iônica. Para os leitores familiarizados com o tópico ou interessados mais especificamente nos resultados obtidos, recomenda-se que prossigam para a subseção 5.9.2.

#### Propriedades dos eletrólitos

Eletrólitos ou soluções condutoras, incluem uma variedade de solventes e constituintes iônicos e suas propriedades elétricas podem ser geralmente aproximadas por suas resistividades  $\rho$  [145]. Dependendo da concentração de íons condutores, a solução pode ter um caráter altamente condutor ou relativamente resistivo. Neste trabalho foi utilizada como eletrólito a

solução aquosa de 10mM de KCl.

Uma vez que nosso dispositivo não é constituído unicamente pela solução, é preciso considerar o que ocorre quando uma solução eletrolítica com condutores iônicos está em contato com um eletrodo metálico sujeito a um potencial elétrico.

### Circuito equivalente para um *setup* de *gate* eletroquímico

Qualquer superfície carregada, incluindo um eletrodo metálico, em contato com uma solução criará um campo elétrico e atrairá íons de cargas opostas da solução, formando o que é conhecido como a dupla camada. As duas camadas de carga: a carga superficial do eletrodo e os íons atraídos podem ser aproximadas como um capacitor de placas paralelas [145]. O modelo mais simples para a dupla camada é o modelo de Helmholtz, no qual uma única camada de íons do eletrólito é adsorvida na superfície metálica, de modo a neutralizar sua carga, como pode ser visto na Fig. 5.29 a).

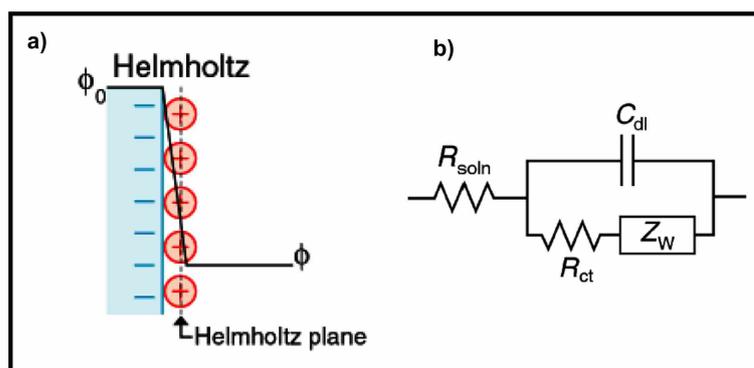


Figura 5.29: a) Modelo de Helmholtz para a formação da dupla camada em um metal negativamente carregado ao potencial  $\phi_0$  [133]. b) Circuito equivalente de Randles para um eletrodo em solução. O eletrólito é representado por um resistência  $R_{soln}$  que depende da resistividade da solução. Uma corrente passa através da interface metal-solução por diferentes maneiras: 1- carregando o capacitor da dupla camada  $C_{dl}$  ( $dl$ , do inglês *double-layer*) ou 2- por transferência direta de carga. O último processo é representado por uma resistência  $R_{ct}$  ( $ct$ , do inglês *charge transfer*) em série com a impedância  $Z_W$  de Warburg, dependente da frequência de varredura do potencial no eletrodo.

Neste caso, o potencial eletrostático irá decair linearmente através da interface. A capacitância por unidade de área desse sistema pode ser escrita como  $c_H = \epsilon\epsilon_0/x_H$ , onde  $\epsilon_0 = 8.85 \text{ pF/m}$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon$  a constante dielétrica ( $\sim 80$  para a água) e  $x_H$  a separação entre as camadas de cargas, que pode ser aproximada pelo tamanho dos íons [145]. Com o passar do tempo e um maior entendimento da formação da dupla camada, modelos mais

elaborados foram propostos levando-se em consideração o tamanho real dos íons, a porcentagem de íons completamente hidratados, a orientação das moléculas de água, etc., porém esse estudo está fora do escopo desse trabalho [133, 145].

Até o presente momento consideramos apenas a capacitância através da superfície devido à formação da dupla camada, mas em geral haverá também uma transferência de carga através da interface metal-solução, especialmente na condição de altos potenciais aplicados ao eletrodo e na presença de moléculas redox-ativas em solução. A representação mais comum para esse processo faradaico é dada pelo circuito equivalente de Randles, ilustrado na Fig.5.29 b). Note que o eletrólito é representado por uma resistência  $R_{soln}$  que depende da resistividade da solução. Uma corrente passa através da interface metal-solução por diferentes maneiras: 1- carregando o capacitor da dupla camada  $C_{dl}$  (dl, do inglês *double-layer*) ou 2- por transferência direta de carga. O último processo é representado por uma resistência  $R_{ct}$  (ct, do inglês *charge transfer*) em série com a impedância  $Z_W$  de Warburg, dependente da frequência de varredura do potencial no eletrodo.

A resistência  $R_{ct}$  é difícil de ser estimada e relaciona-se ao tipo particular de espécies químicas presentes na solução e com o tipo de eletrodo usado. Sabe-se que ela é inversamente proporcional à área superficial exposta do eletrodo.  $Z_W$  por sua vez relaciona-se à difusão de moléculas redox-ativas para a superfície metálica [133]. À baixas frequências, a impedância de Warburg é maior e a transferência de carga é limitada pela taxa de difusão de novas moléculas para o eletrodo (transporte de massa); à altas frequências, a molécula que transfere sua carga não terá tempo suficiente para difundir antes do potencial ser revertido.  $Z_W$  também dependerá do tipo de eletrodo, do potencial aplicado nele, da taxa de variação desse potencial (*sweep*) e composição da solução. Ambas  $R_{ct}$  e  $Z_W$  são inversamente proporcionais à concentração da solução [133, 145].

Dada esta pequena introdução, é adequado simplificar o processo de modulação da corrente em um grafeno sujeito a *gating* eletroquímico pelo circuito mostrado na Fig.5.30 [133]. Assim como para o transistor com *back gate*, o grafeno é contactado por dois eletrodos metálicos (fonte e dreno), permitindo medir sua condutância. A tensão de *gate* é aplicada a um fio imerso em uma solução e essa tensão afeta o grafeno através de íons no eletrólito.

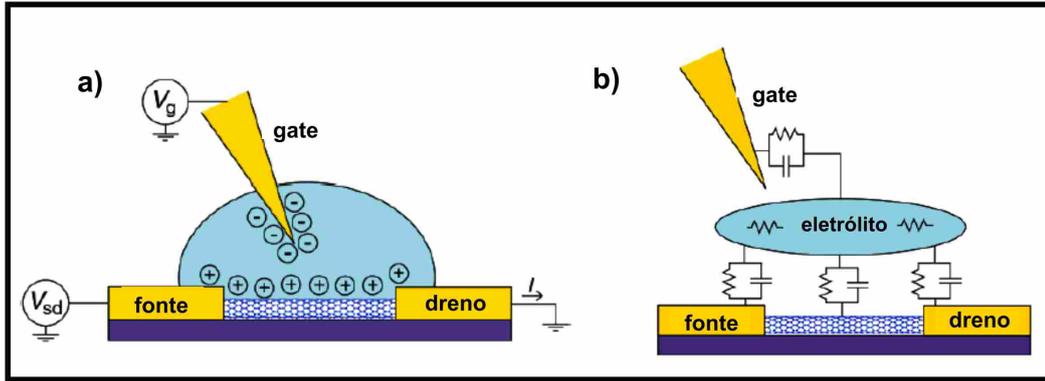


Figura 5.30: a) Transistor de grafeno sujeito a gate eletroquímico. b) Esquema de um circuito modelo para um grafeno sujeito a *gating* via solução. Cada interface eletrólito/elemento condutor pode ser modelada usando-se o circuito de Randles, com uma capacitância  $C_{dl}$  em paralelo com um resistor devido à transferência de carga (por hora ignoraremos a impedância de Warburg). A solução irá agir também como um resistor  $R_{soln}$ , com sua específica resistividade  $\rho$ . Figura adaptada de [133].

Se o *gate* é positivamente carregado, ele irá atrair íons negativos para formar a dupla camada e vice versa. Em b) é mostrado o esquema de um circuito modelo para o grafeno nessa configuração de transistor: interfaces entre o eletrólito e cada um dos elementos condutores são representadas por uma associação de um capacitor  $C_{dl}$  devido à dupla camada e um resistor  $R_{ct}$  devido à transferência direta de carga solução/eletrodo (por hora ignoraremos a impedância de Warburg). A solução também possui sua própria resistividade  $\rho$ .

Podemos tratar o potencial eletrostático como uma constante ao longo da solução e é este potencial, juntamente com a capacitância  $C$  entre o grafeno e o *gate*, que determinará quantos elétrons serão adicionados ao grafeno através da relação  $\Delta Q = C\Delta\phi$ , onde  $\Delta Q$  é a variação de carga gerada e  $\Delta\phi$  a diferença de potencial eletrostático entre o grafeno e a solução. Uma vez que a capacitância desse sistema é muito maior se comparada à capacitância de um sistema de *back gate*, mesmas variações de carga serão alcançadas com tensões de *gate* muito menores no sistema de *top gate* eletroquímico. Isso se deve ao fato de a distância  $x_H$ , que mede a separação entre as camadas de cargas, ser muito menor na presença de um eletrólito.

## 5.9.2 Resultados de propriedades elétricas

### Cuidados adicionais na fabricação dos transistores via eletrólito - A corrente de fuga

A montagem experimental destinada ao *gating* dos dispositivos de grafeno deste trabalho já foi descrita e ilustrada na Fig.5.20. Para o contato de *gate* utilizamos um fio de prata eletricamente contactado a um terceiro micromanipulador. É necessário delimitar a região do substrato a receber a solução iônica, fazemos isso utilizando um pedaço de silicone aberto ao centro, como pode ser visto na Fig.5.31 a).

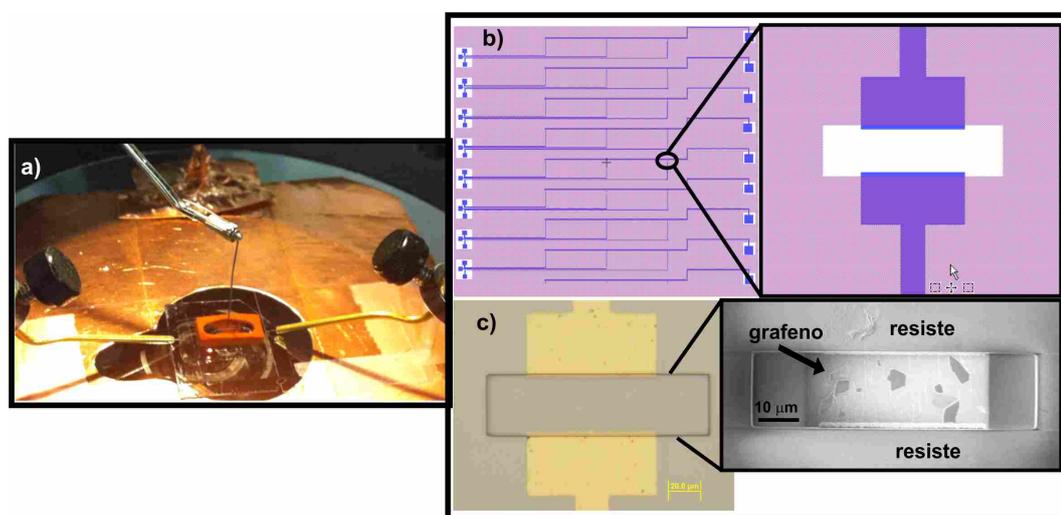


Figura 5.31: a) Aparato experimental utilizado para o *gating* eletroquímico dos dispositivos. Na figura são mostradas as extremidades dos 3 micromanipuladores: dois utilizados para alocar as pontas dos contatos de fonte e dreno e um que recebe o fio de prata para a aplicação da tensão de *gate*. O *o-ring* em laranja delimita a região do substrato a receber a solução iônica. b) Máscaras litográficas feitas no programa L-Edit para contornar o problema de corrente de fuga nas medidas elétricas. São definidas janelas (em branco) na camada de fotoresiste (lilás). Nota-se que os eletrodos fisicamente conectados ao grafeno ficam quase completamente protegidos do contato direto com a solução. c) Imagens reais das janelas produzidas no fotoresiste a fim de minimizar a corrente de fuga.

Esse artifício gera alguns inconvenientes: 1- uma vez que há 3 dispositivos por linha no *chip* será necessário que os pedaços de silicone sejam suficientemente pequenos, caso contrário o contato com o *o-ring* poderá comprometer a estrutura de outros dispositivos próximos (é o que provavelmente poderá ter acontecido na figura acima); 2- sendo suficientemente pequena a abertura do *o-ring*, a tensão superficial da solução nesse pequeno espaço físico deverá ter um papel bastante relevante nas medidas. Caso a solução não esteja em pleno contato com o grafeno ou haja bolhas de ar, não será possível modular a corrente no grafeno de forma efetiva;

3- vimos que as dimensões de grafeno exposto para cada dispositivos são de  $45 \times 63 \mu\text{m}^2$ , o que implica que, mesmo que os *o-rings* individualizem os dispositivos, a solução estará em contato com todos os eletrodos: fio de prata, fonte e dreno.

Surge então um problema típico presente em transistores com *gating* através de uma solução: a corrente de fuga. Haverá sempre uma corrente decorrente das resistências  $R_{ct}$ , ou seja, devido ao processo de transferência de carga direta entre as interfaces eletrodo/solução. Esse efeito poderá mascarar as suas reais medidas, uma vez que se  $R_{ct}$  for menor (ou comparável) à resistência da solução serão criados caminhos preferenciais (ou alternativos) à passagem de corrente. Em outras palavras, mesmo que o contato de fonte esteja desconectado do *pad* correspondente, seremos capazes de medir uma corrente considerável no dispositivo. Essa corrente de fuga é tipicamente muito maior do que as encontradas em dispositivos de *back-gate*.

A fim de minimizar esse problema, estabelecemos um passo adicional de litografia óptica, como ilustrado na Fig.5.31 b) e c). Dessa vez, uma camada de fotoresiste negativo é depositada sobre o substrato já contendo os dispositivos de grafeno e são abertas janelas em regiões desejadas: nas extremidades do *chip*, expondo os *pads* de fonte e dreno e sobre o grafeno exposto, protegendo todo o resto dos eletrodos metálicos do contato direto com o eletrólito.

Medidas de corrente de fuga foram realizadas “abrindo” o circuito entre fonte e dreno (desconectando-se a ponta do *pad* de fonte) e aplicando uma tensão de *gate* variável no fio de prata. Os resultados para os dispositivos protegidos e não protegidos pelo passo adicional de fotolitografia são apresentados na Fig.5.32.

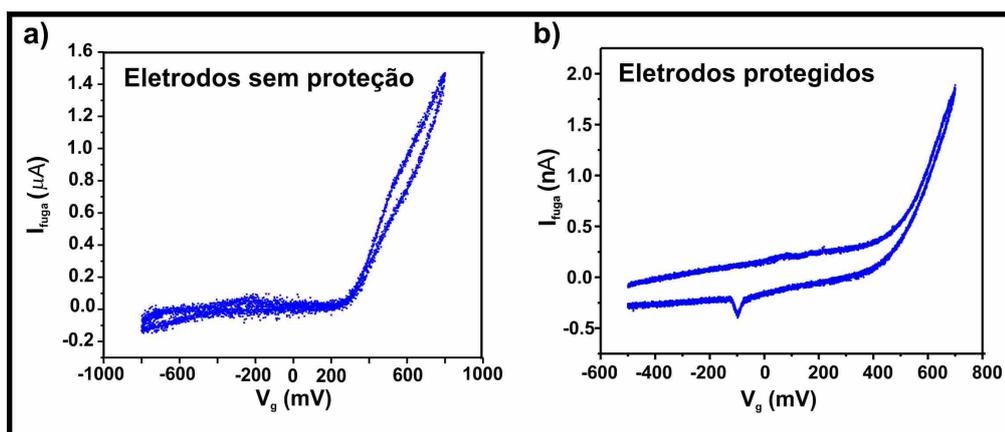


Figura 5.32: Corrente de fuga através da solução iônica para os casos em que a) os eletrodos estão expostos ao contato direto com a solução e b) os eletrodos estão protegidos por uma camada de fotoresiste.

Nota-se que a corrente de fuga é muito maior para o caso em que os eletrodos estão expostos diretamente ao contato com a solução iônica. É importante também mencionar que a concentração da solução terá naturalmente uma influência na magnitude da corrente de fuga, aumentando-a proporcionalmente à concentração. Este aspecto nos faz adotar um cuidado extra para as medidas com *gate* via eletrólito: à medida em que a solução seca, deve-se adicionar água deionizada (e não a solução original) na região delimitada pelo *o-ring* para manter sua concentração relativamente constante.

### Medidas de condutância

Como já discutido anteriormente, medidas da condutância dos dispositivos deste trabalho envolvem a aplicação de uma pequena tensão  $V_{SD}$  no eletrodo de fonte (utilizamos na maioria dos casos  $V_{SD} = 10\text{mV}$ ) e a medida da corrente através do eletrodo de dreno, enquanto varia-se a tensão de *gate* aplicada ao fio de prata através de uma *DAQ card*. As medidas de *gate* foram feitas simultaneamente ao processo de corte do grafeno, ou seja, *in situ*-interessantemente, a presença da solução iônica em nada atrapalhou o processo de corte pelo *laser*, alterando apenas de forma muito sutil o contraste dos dispositivos visualizados pela câmera de aquisição de imagens Sony. O comportamento típico para a modulação da condutância dos grafenos em função da tensão de *gate* é apresentado na Fig. 5.33.

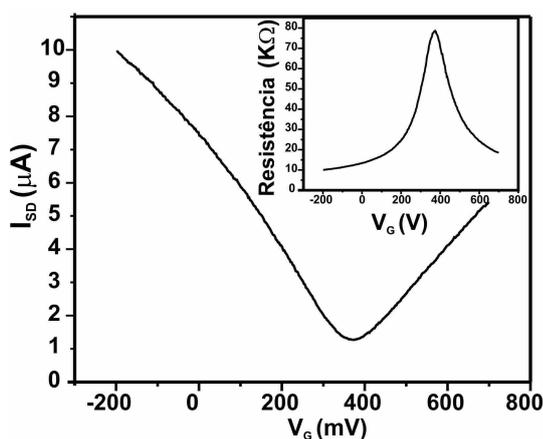


Figura 5.33: Dependência da condutância com a tensão de *gate* aplicada via eletrólito para um nanocanal de grafeno. O *inset* mostra a dependência com o *gate* em termos da resistência da amostra que varia de 13 a 79  $\text{K}\Omega$ .

Note que devido à alta capacitância do sistema, é possível alcançar o ponto de neutralidade de cargas em um regime de tensões de *gate* muito menores do que para um sistema de *back*

*gate*. Valores de  $V_G$  acima de 1 V foram evitados devido às instabilidades do eletrodo de *gate* e da solução eletrolítica.

Se as altas resistências encontradas para os nanocanais e o comportamento elétrico não linear para as curvas  $I_{SD}$  vs  $V_{SD}$  fossem devido à formação de um *nanogap* físico na região confinada do grafeno, a dependência com o *gate* não seria esperada [138], de modo que nossos resultados indicam que junções inteiras estão sendo formadas, conectando os eletrodos de grafeno.

## 5.10 Conclusões parciais

Neste trabalho, apresentamos um método para produzir nanocanais de grafeno com resistência controlada (2-100k $\Omega$ ; M $\Omega$ ) através da técnica de ablação por *laser*. Devido à interação grafeno-substrato o *laser* pode produzir cortes com bordas dobradas bastante retas, incluindo as direções cristalográficas *zigzag* e *armchair*. As características elétricas das estruturas confinadas mostram não linearidades, sugerindo o comportamento de barreiras de tunelamento. Acreditamos que a nossa metodologia combinada com um *setup* experimental um pouco mais refinado (resolução do *setup* óptico e do *laser*) poderia promover uma maneira de produzir nanocanais com larguras menores do que as obtidas. Além disso o processo de corte poderia ser estabelecido em diferentes ambientes (líquidos, gases, etc), provendo uma melhor maneira de controlar a química das bordas assim como a possibilidade de intercalar compostos dentro das dobras de grafeno. Finalmente, o método é também promissor como uma rota para a produção de interconectores de grafeno para a aplicação em circuitos integrados *all carbon*. Um artigo científico com os resultados descritos já encontra-se em fase de submissão para a revista *Applied Physics Letters*.

---

# Construção de uma plataforma para interações grafeno-líquidos

---

## 6.1 Introdução

Neste capítulo será descrita a construção de uma plataforma que permite a passagem de líquidos sob uma membrana suspensa de grafeno. O conceito do projeto é baseado em uma estrutura de microfluídica, desenvolvida durante o período de Doutorado Sanduíche, na Universidade de Cornell, sob orientação do Prof. Paul McEuen.

Conforme já mencionado nos capítulos anteriores, o material grafeno é conhecido por suas excelentes e não usuais propriedades eletrônicas, tais como dispersão linear de energia e alta mobilidade de portadores à temperatura ambiente, mas deve-se também ressaltar suas surpreendentes propriedades mecânicas, tais como o módulo de Young longitudinal intrínseco extremamente elevado (da ordem de TPa), o que o classifica como um dos materiais mais duros e resistentes à quebra quando sujeito à tensão [146].

Aliado ao fato de ser constituído por apenas uma camada atômica, pode-se dizer que o grafeno é atualmente “a bola da vez” no que tange a aplicações em eletrônica flexível e sistemas nanomecânicos. A variedade de experimentos que vêm sendo conduzida explorando a conformação do grafeno como uma membrana corrobora essas incríveis possibilidades, alguns destes experimentos estão ilustrados na Fig.6.1. Recentes trabalhos relatam sua aplicação como nanotambores ressonantes excitados optica/eletricamente (a e b) [147, 148], membranas impermeáveis à passagem de gases (c) [9], aplicação como nanofiltros para passagem seletiva de materiais (d), origamis de grafeno (estruturas 3D de grafeno) [149, 150], nanoporos para sequenciamento de DNA [13] e janelas transparentes para investigação *in situ* de estruturas vivas e proteínas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) (f) [11, 12, 151, 152]. Neste

último caso, a necessidade da presença de um ambiente líquido ao redor do grafeno é crucial e isso explica a relevância do desenvolvimento de plataformas como as que serão descritas neste capítulo.

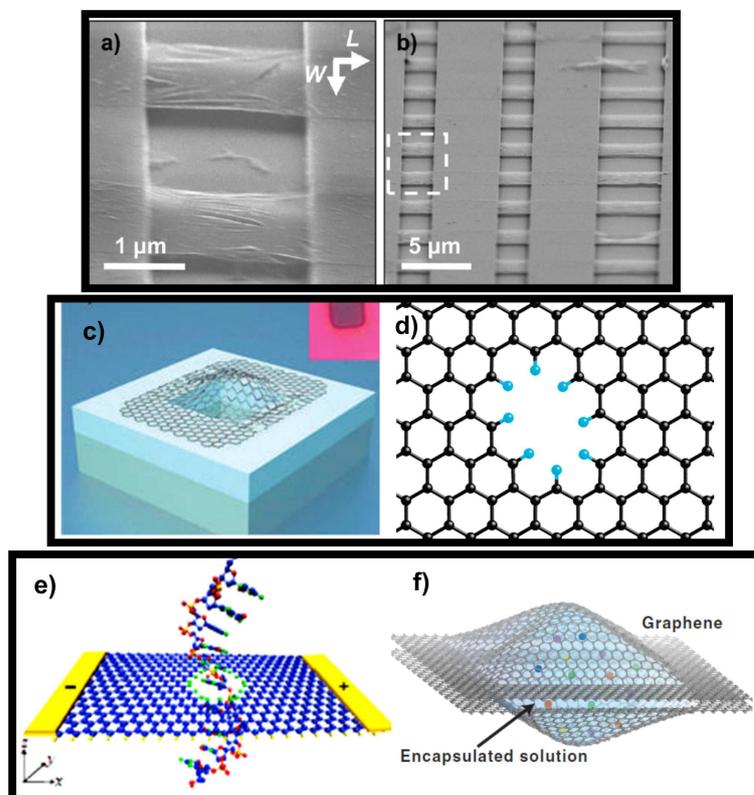


Figura 6.1: Imagens ilustrando diversos experimentos realizados utilizando-se grafeno como membrana suspensa. a-b) Arranjo de grafenos suspensos utilizados como membranas ressonantes [147]; c) Grafeno como membrana atômica impermeável à gases [9]; d) Nanofiltros de grafeno para passagem seletiva de materiais; e) Nanoporos para sequenciamento de DNA [13] e f) janelas transparentes para investigação de estruturas *in situ* via SEM/TEM [11, 12, 151].

O grafeno utilizado neste capítulo é produzido em grandes áreas, pelo processo típico de crescimento CVD (*chemical vapor deposition*), e está brevemente descrito no Apêndice 3 desta tese.

## 6.2 Construção de uma plataforma de grafenos suspensos

O objetivo da construção dessa plataforma foi desenvolver uma estrutura que possibilitasse a produção em série de membranas de grafeno suspensas eletricamente contactadas individual-

mente, capazes de interagirem com o ambiente à sua volta. A análise da interação do grafeno com células e biomoléculas (a partir de técnicas de microscopia por exemplo), o uso de sensores em ambientes líquidos e a produção de dispositivos armazenadores de energia, exigem muitas vezes a presença de líquidos na vizinhança e portanto o desenvolvimento de plataformas como a apresentada aqui é muito relevante. Além disso, avanços no entendimento das propriedades mecânicas do grafeno suspenso em ar têm sido alcançados, mas pouco foi relatado sobre sua interação e conformação quando em contato com diferentes líquidos [153].

Buscamos construir uma plataforma que permitisse colocar o grafeno em contato com diferentes líquidos e para isso utilizamos um método a partir da fabricação de um canal microfluídico enterrado, utilizando diversas etapas de litografia óptica e processamento em sala limpa. Dessa forma alcançamos o objetivo inicial de criar janelas de observação e interação do grafeno com líquidos/biomoléculas, etc. Estudos preliminares destas interações, a partir de técnicas de AFM e SEM também foram realizados e apresentam-se em continuidade, liderados pelo estudante Gustavo Ferrari (Lab. de Nanomateriais) e pela Dra. Camilla Karla Oliveira (Lab. Nano/Nanomateriais) ambos do Dep. de Física da UFMG e sob a supervisão dos Professores Rodrigo Lacerda e Bernardo Neves, respectivamente.

### 6.2.1 Tentativas preliminares

O problema de introduzir um líquido em um canal sobre o qual acomoda-se uma membrana suspensa extremamente fina, não é tão simples quanto parece e inúmeras tentativas e diferentes *designs* foram previamente testados sem sucesso.

As tentativas iniciais foram feitas utilizando-se substratos transparentes (170  $\mu\text{m}$  de espessura) de sílica fundida. A estrutura básica está ilustrada na Fig. 6.2 a). Utilizando processos de litografia seguida de corrosão do substrato, definimos canais no substrato cujas dimensões aproximadas eram  $\sim 1 \text{ cm} : 5 \mu\text{m}$  (comprimento : largura). Ao longo dos canais foram definidas janelas circulares ao redor das quais seriam depositados eletrodos metálicos, como indicado de amarelo em a). A primeira dificuldade encontrada relaciona-se ao fato de que devido a problemas de fabricação/corrosão, a profundidade dos canais produzidos foi limitada a 3  $\mu\text{m}$ .

Imagens da estrutura após a transferência do filme de grafeno CVD para os substratos já padronizados e após a remoção dos resíduos de PMMA, podem ser vistas na Fig. 6.2 b). As imagens de SEM apresentadas correspondem à vista superior dos substratos, onde é possível

distinguir as janelas circulares de tamanhos variados ao longo do canal e o canal em si.

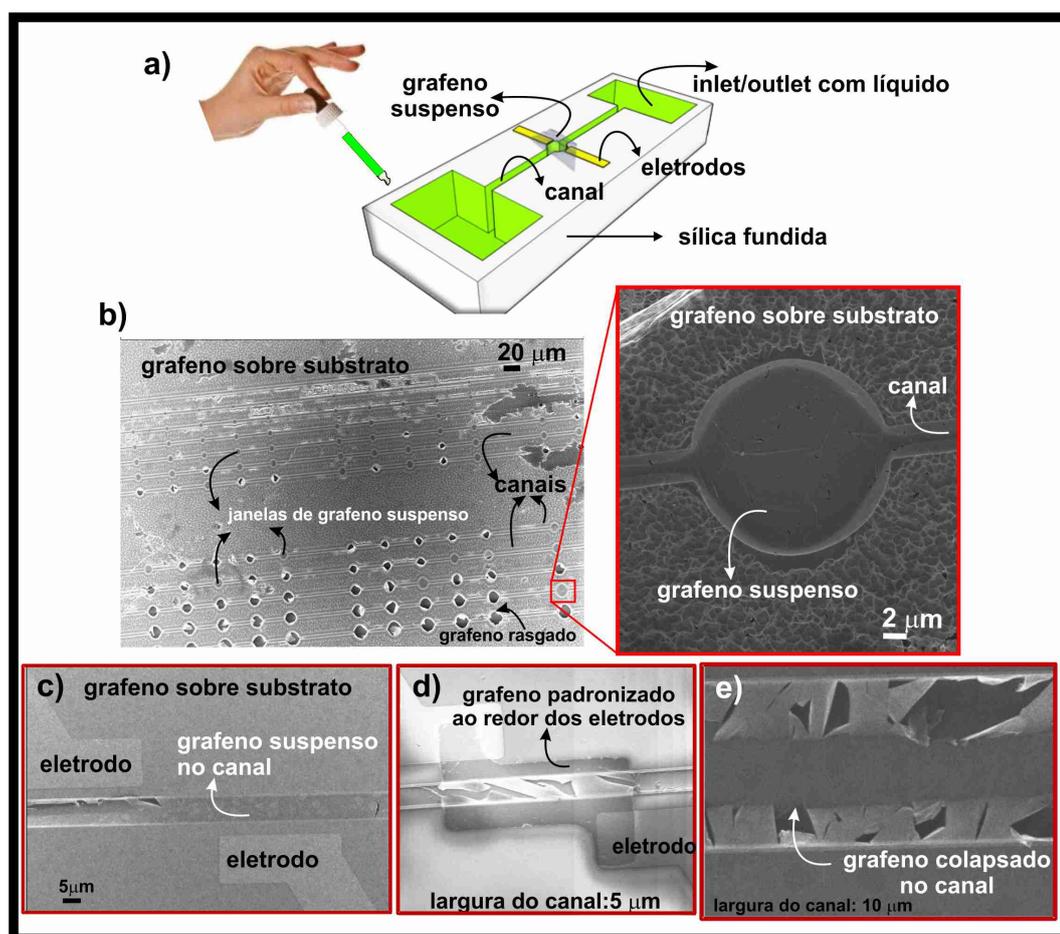


Figura 6.2: a) Ilustração das primeiras estruturas produzidas visando a passagem de líquido sob o grafeno suspenso. Foram produzidos canais em substratos de sílica fundida através de corrosão da sílica. Ao longo dos canais foram definidas janelas circulares ao redor das quais seriam depositados eletrodos metálicos para a realização de medidas elétricas nos grafenos. b) Imagens de SEM da estrutura ilustrada em a) após a transferência do filme de grafeno CVD para os substratos já padronizados e após a remoção dos resíduos de PMMA. A imagem à direita é um *zoom* em uma das janelas em que a suspensão do grafeno foi bem sucedida. Note que os canais produzidos são estreitos e rasos. c) Destaque para um canal de  $5 \mu\text{m}$  de largura sobre o qual está suspenso um filme de grafeno CVD. Note a dificuldade em manter o filme suspenso em toda a extensão do canal. d) Grafeno sobre um canal de  $5 \mu\text{m}$  de largura, padronizado ao redor dos eletrodos. Após o processamento apenas pequenas regiões de grafeno permaneceram suspensas. e) Imagem de SEM para um canal de  $10 \mu\text{m}$  de largura mostrando que grande parte do filme de grafeno está colapsado no canal devido à razão de aspecto não ideal. A profundidade dos canais apresentados era em média igual a  $3 \mu\text{m}$ .

As estruturas granulares presentes no substrato indicam a baixa qualidade no processo de corrosão da sílica. Note que apenas janelas de no máximo  $5 \mu\text{m}$  de diâmetro permitem a suspensão do grafeno com amostragem considerável. Para os canais ilustrados em b-d foi possível introduzir líquidos sob o grafeno através do *inlet*, entretanto o escoamento era extremamente

lento e incompleto.

Basicamente estamos diante de um problema duplo relacionado ao fato de que os canais devem ser largos e fundos o suficiente para minimizar os efeitos de hidrofobicidade do substrato, porém um canal largo reduzirá consideravelmente as chances de membranas suspensas sobreviverem. Este problema é evidenciado na Fig. 6.2 e) para o caso em que foi produzido um canal de 10  $\mu\text{m}$  de largura. Nesta situação grande parte dos grafenos colapsava em decorrência da razão de aspecto não ideal da estrutura: canais largos e rasos.

### 6.2.2 Construindo o canal microfluídico enterrado em substratos de SiN

Após inúmeras tentativas, encontramos uma maneira de produzir estruturas com canais enterrados que apresentavam uma razão de aspecto mais conveniente aos estudos em questão. Conseguimos produzir canais largos e profundos, resolvendo o problema de escoamento do líquido ao mesmo tempo em que minimizamos o tamanho das janelas de suspensão do grafeno, resolvendo o problema de amostragem. Este processamento mais bem sucedido será descrito nas próximas subseções.

A fim de tornar mais simples o acompanhamento do processo de produção da plataforma é conveniente visualizar antecipadamente imagens da estrutura real produzida. Imagens ópticas e de SEM são mostradas na Fig. 6.3.

Basicamente o que fazemos é aplicar uma série de etapas de litografia óptica padronizando substratos de nitreto de silício (SiN) de forma conveniente. Os conceitos básicos da técnica estão descritos no Apêndice 3. Para este projeto, inicialmente são definidas as janelas quadradas para suspensão do grafeno. A partir da corrosão vertical das janelas é criado um canal microfluídico enterrado, conectado a dois reservatórios para saída e entrada de líquido (*inlet* e *outlet*), como visto em c) e d). São definidos também os contatos metálicos em algumas janelas, numerados para facilitar a identificação dos mesmos, como indicado em e) e f). Finalmente o filme de grafeno CVD é então transferido para a plataforma.

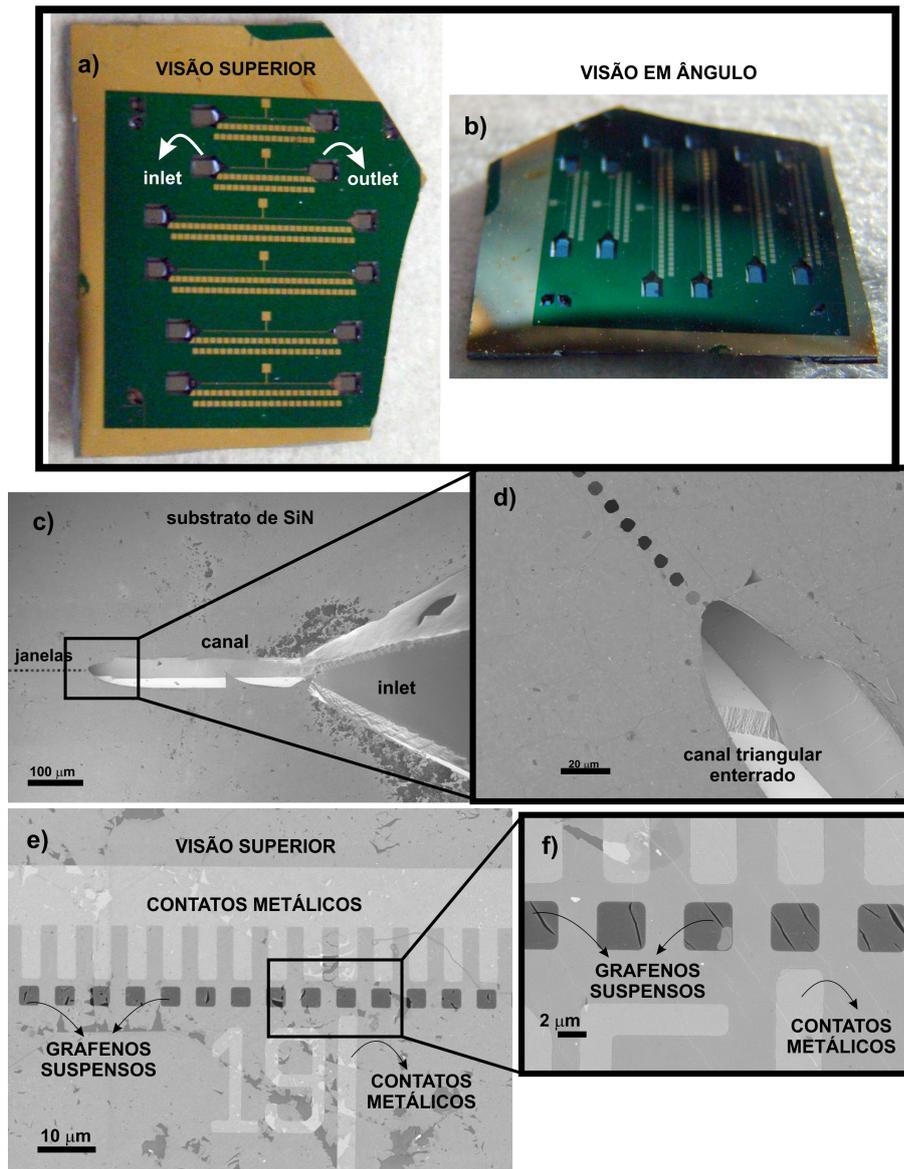


Figura 6.3: a-b) Imagens ópticas da plataforma real construída em um *chip* de SiN. Os detalhes em dourado correspondem aos contatos metálicos e os grandes poços corroídos correspondem às entradas e saídas de líquido. Conectadas a elas está um canal enterrado não visto na imagem. c-f) Imagens de SEM de diversas etapas envolvidas na construção da plataforma. Em c) é ilustrada a visão superior da estrutura básica utilizada. Uma linha de buracos próximos uns dos outros é definida através de litografia óptica seguida de corrosão vertical do substrato de SiN. Os buracos atuarão como janelas, para suspensão do grafeno CVD. Devido à corrosão, é criado um canal enterrado conectado à um grande reservatório para a entrada do líquido (*inlet*). Em d) o canal é visto de perto e sua profundidade máxima é de aproximadamente centenas de microns. Com esta geometria é possível passar líquidos sob o grafeno, sem comprometer sua estrutura suspensa. e) e f) correspondem à plataforma já padronizada com contatos metálicos de fonte (contato comum) e dreno e com o filme de grafeno CVD já transferido para a mesma. O grande número de janelas construídas possibilitam estudos estatisticamente plausíveis.

## Definição das janelas de grafenos suspensos via litografia óptica

Como já mencionado, a estrutura básica da plataforma consiste de um canal microfluídico enterrado com janelas na parte superior para a suspensão do grafeno e posterior observação, como indicado em perfil na Fig.6.4 a).

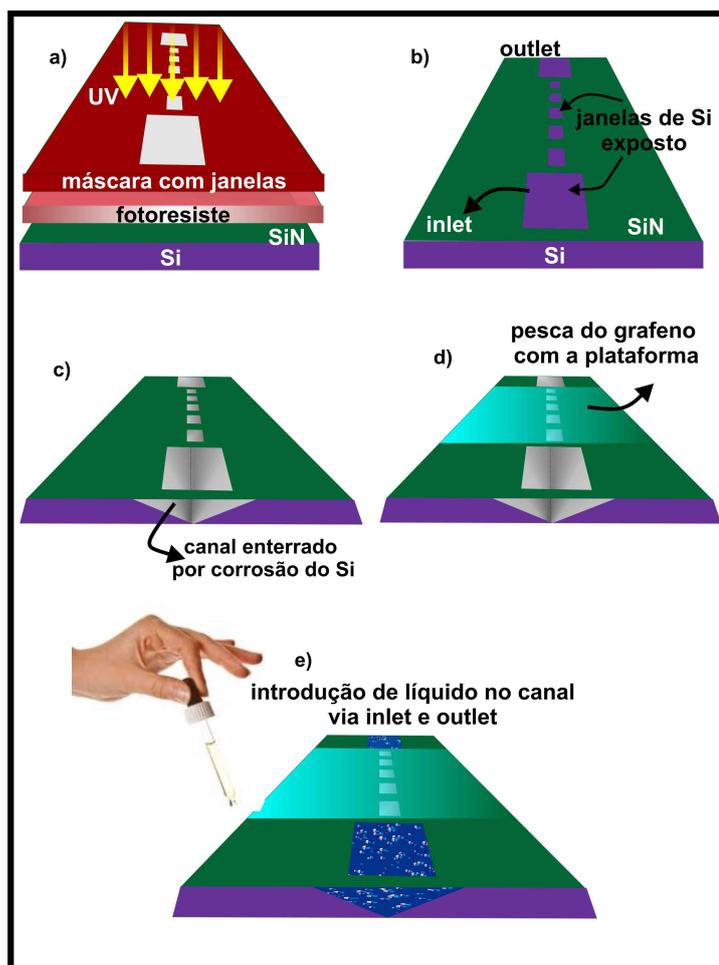


Figura 6.4: Etapas principais de litografia óptica para a confecção do canal enterrado na plataforma de Si/SiN. a) Primeiramente são definidas e criadas as janelas para suspensão do grafeno. Para tanto, deve-se depositar uma camada de fotoresiste positivo nos substratos de Si/SiN e com o uso de uma máscara com regiões de quadrados transparentes é possível abrir janelas no resiste, expondo o SiN. Utilizando-se uma corrosão isotrópica seca, as janelas de SiN são removidas, expondo janelas de Si (roxo) como indicado em b). c) Utilizando-se um método de corrosão anisotrópica molhada, é possível corroer verticalmente o Si a partir das janelas expostas. Um vez que as janelas são muito próximas, as regiões corroídas se conectam, resultando na formação de um canal enterrado. Contatos metálicos (não mostrados na figura) devem ser padronizados ao redor das janelas. d) Em seguida a plataforma é usada para pescar a estrutura grafeno + PMMA. O PMMA é removido em banhos de acetona e metanol em uma secadora de ponto crítico. e) O líquido desejado é introduzido pelas entradas dos canais da plataforma e flui facilmente sem comprometer a estrutura das membranas suspensas.

Para a plataforma em estudo utilizou-se como substratos, *chips* de  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  de SiN. Mais precisamente, os *chips* são clivados a partir de *wafers* cuja estrutura contém 280 nm de SiN crescido sobre Si.

Para garantir a estruturação do canal, foi produzida uma máscara litográfica constituída de linhas de quadrados vazados muito próximos uns dos outros, que permitirão a passagem de luz para sensibilização do fotoresiste depositado no substrato (a técnica de litografia óptica é descrita brevemente no apêndice 4), como detalhado na Fig.6.5 a).

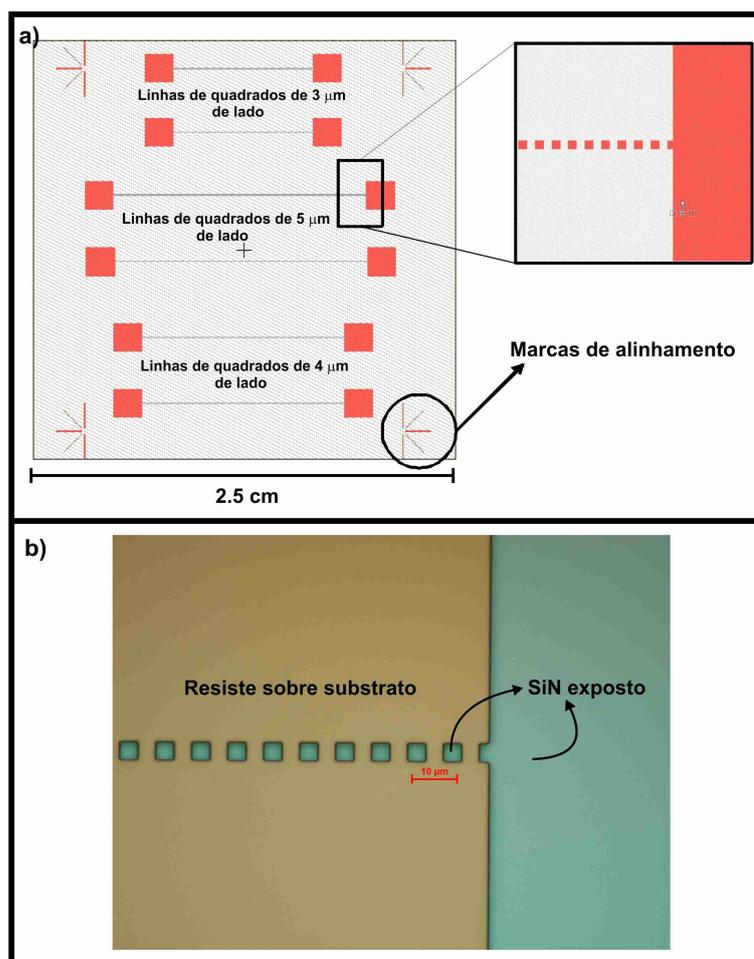


Figura 6.5: a) Máscara que ilustra a primeira etapa de litografia óptica utilizada para a produção de canais enterrados no substrato de SiN. A máscara é constituída de linhas de quadrados de tamanhos variados e bem próximos uns dos outros que se converterão em janelas após corrosão para suspensão do grafeno. As regiões mostradas em vermelho correspondem às regiões transparentes da máscara física, que permitirão a passagem de luz para sensibilização do resiste. b) Região do *chip* já revelado bem na interface entre o *inlet* e a linha de quadrados definida. Em marrom têm-se a região de resiste não sensibilizada e em verde o SiN exposto após revelação.

O tamanho dos lados dos quadrados varia entre 3, 4 e 5  $\mu\text{m}$  de lado. Para quadrados de 3  $\mu\text{m}$  de lado, a distância estabelecida entre quadrados é de 6  $\mu\text{m}$ , para quadrados de 4  $\mu\text{m}$  de

lado, a distância estabelecida entre quadrados é de  $8 \mu\text{m}$  e para quadrados de  $5 \mu\text{m}$  de lado, a distância estabelecida entre quadrados é de  $10 \mu\text{m}$ . Para quadrados acima de  $5 \mu\text{m}$  de lado, as estatísticas de suspensão de grafeno não são favoráveis. Ao final de cada extremidade da linha de buracos, é definido um quadrado bastante grande ( $\sim 1 \text{mm}^2$ ), que funcionará como entrada (*inlet*) e saída (*outlet*) do líquido. Uma vez que esta máscara consiste na primeira etapa de litografia, marcas de alinhamento devem ser adicionadas conforme indicado na figura.

O objetivo das marcas de alinhamento é, como o nome sugere, permitir o alinhamento das máscaras das etapas posteriores de litografia. Para a impressão destes padrões no substrato, inicialmente depositamos cerca de  $1.5 \mu\text{m}$  de fotoresiste positivo nos *chips*. Dessa forma, as regiões mostradas em vermelho na Fig. 6.5 devem corresponder às regiões transparentes na máscara física, que permitirão a passagem da luz para sensibilização do resiste. Após a exposição dos padrões nos *chips* com luz UV, faz-se a revelação das áreas expostas, utilizando-se o solvente MF 726 por 90 segundos. O resultado real, após esta primeira etapa pode ser visto na Fig.6.5 b). A figura ilustra uma região do *chip* já revelado bem na interface entre o *inlet* e a linha de quadrados definida. Em marrom é indicada a região de resiste não sensibilizada (protegida pela máscara) e em verde o SiN exposto após revelação. A cor típica do SiN é exatamente este tom verde.

### **Corrosão dos quadrados definidos para produção das janelas vazadas visando suspensão do grafeno**

Os *chips* no estágio ilustrado na Fig.6.5 b) são então levados a uma câmara de corrosão (*etching*), para remoção do SiN exposto. A camada de resiste remanescente na amostra e indicado em marrom na figura anterior funcionará como uma máscara para a corrosão do SiN e não será afetada. Para a corrosão do SiN utilizamos uma receita já conhecida, com a mistura de gases  $\text{CHF}_3$  e  $\text{O}_2$  atuando durante 9 minutos (3 ciclos de 3 minutos intercalados por 2 minutos de pausa). Com a estipulação deste tempo, foi possível corroer toda a camada de SiN ( $\sim 280 \text{nm}$ ), gerando então janelas expostas constituídas apenas de Si, como pode ser visto na Fig. 6.6.

Após saírem da câmara, os *chips* são levados para um banho do removedor 1165 (solvente que contém *N - methyl - 2 - pyrrolidine*) para remoção da camada de resiste e em seguida são enxaguados em banho de álcool isopropílico.

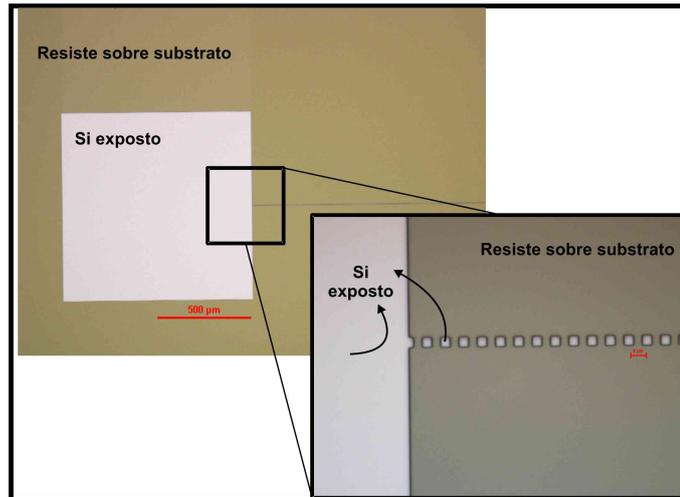


Figura 6.6: Imagem óptica de uma região do *chip* após a corrosão do SiN, bem na interface entre o *outlet* e uma linha de buracos . A região em marrom corresponde à camada de resiste que funcionou como máscara na corrosão e a região cinza corresponde às áreas exposta de Si.

A etapa subsequente e crucial para abertura completa das janelas onde os grafenos estarão suspensos acontece com a introdução dos *chips* em um banho aquecido (90° C) de hidróxido de potássio (KOH) 25% em água. Tal solução é amplamente conhecida por proporcionar a corrosão anisotrópica do silício a taxas bem controladas. Este tipo de processamento conhecido como *wet chemical etching* (corrosão química molhada) tem sido utilizado desde 1950 na indústria de semicondutores. Dependendo do tipo de solução empregada pode-se obter um processo isotrópico, apresentando a mesma taxa de corrosão em todas as direções, ou como no nosso caso, um processo anisotrópico, em que diferentes direções cristalográficas do material serão corroídas a diferentes taxas.

O Si possui estrutura cristalina cúbica, do tipo diamante. Na estrutura cúbica, as direções cristalográficas são perpendiculares aos planos cristalinos e a Fig. 6.7 a) mostra exemplos de alguns dos planos de menor índice - (100), (110) e (111) e suas respectivas posições.

Um dos parâmetros mais importantes na corrosão anisotrópica do Si é o fator de empacotamento atômico e o número de ligações atômicas disponíveis no plano cristalográfico [154]. A direção  $\langle 111 \rangle$  é conhecida por possuir uma densidade de empacotamento atômico bastante alta, seguida pelas direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ . Desta informação, conclui-se que a taxa de corrosão segue um comportamento inverso ao do empacotamento atômico, sendo maior na direção  $\langle 110 \rangle$  seguida das direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$ . A consequência deste efeito é a abertura de um canal cuja seção reta é mostrada na Fig. 6.7 b).

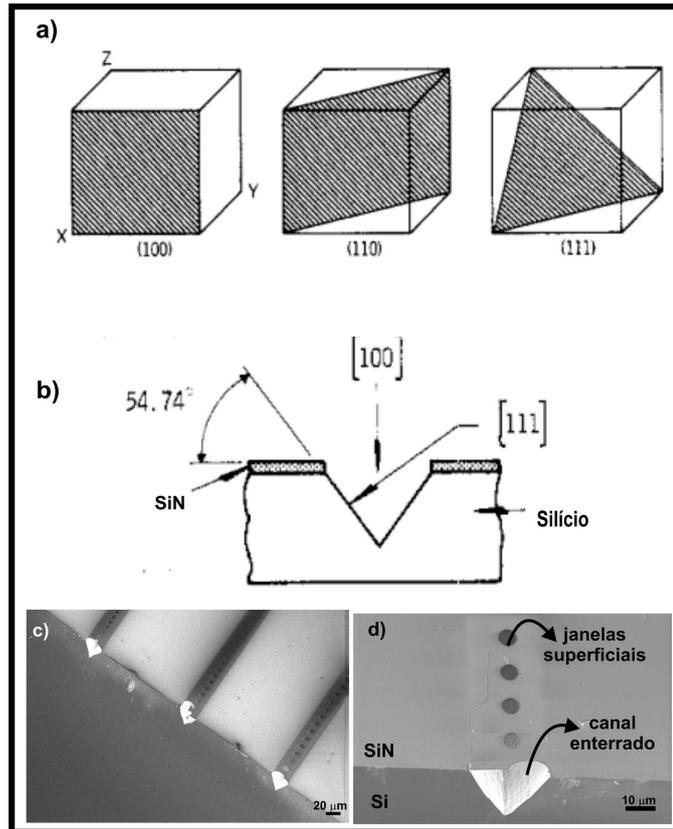


Figura 6.7: a) Planos cristalinos de menor índice do Si. b) Seção reta do canal enterrado produzido após a corrosão, através da janela exposta de Si. c) e d) Imagens de microscopia eletrônica de canais triangulares enterrados formados a partir da corrosão de janelas superficiais circulares. A região dos canais é indicada pelas regiões mais claras [154].

Em palavras, quando os *chips* são colocados na solução de KOH, a corrosão irá prosseguir na direção  $\langle 100 \rangle$  (verticalmente para dentro dos *chips*) até que a frente de *etching* alcance os planos (111), intersectando os planos (100) a um ângulo bem definido de  $54.74^\circ$ , como ilustrado na Fig.6.7 b) [154].

Aplicando esses conceitos à plataforma desenvolvida podemos perceber que o SiN age como uma máscara física, de modo que a corrosão cresce verticalmente para baixo apenas nas janelas de Si exposto. Porém, uma vez que os quadrados com Si exposto estão bem próximos uns dos outros o que ocorre é que todos os canais que se formam abaixo de cada janela vão se conectando, até encontrarem as extremidades (*inlet* e *outlet*) do *chip*, formando portanto um grande canal triangular contínuo e enterrado com janelas superficiais, como mostrado pelas imagens de SEM em c) e d).

Um fator importante ainda não mencionado é que a temperatura e concentração da solução são determinantes na definição das taxas de corrosão. No nosso caso, a concentração e tempe-

raturas adotadas em um banho de aproximadamente 2 horas foram suficientes para produzir um canal de profundidade de  $\sim 260\mu\text{m}$ . A profundidade elevada é fundamental para garantir o escoamento fácil do líquido injetado, minimizando efeitos de hidrofobicidade. A Fig.6.8 ilustra imagens obtidas através de um microscópio óptico para os canais produzidos.

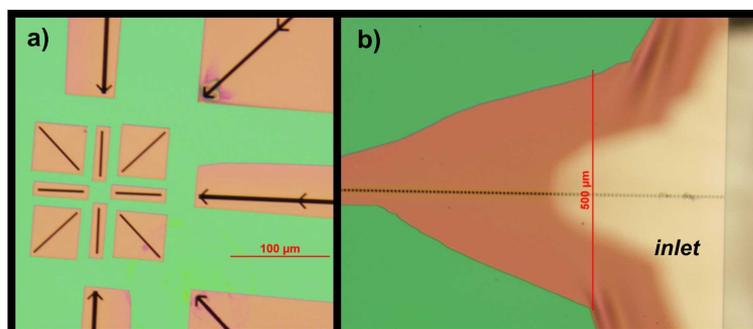


Figura 6.8: Imagens de microscopia óptica para os canais enterrados produzidos em *chips* de SiN. Em a) destaque para as marcas de alinhamento que também são corroídas. As linhas pretas correspondem exatamente ao que se vê na superfície do *chip*. A região rosada corresponde ao contraste da região corroída, abaixo da superfície do *chip*. Em b) destaque para a região do *chip* próxima ao *inlet*. Note que superficialmente temos as janelas pretas onde ficarão os grafenos suspensos. A região rosada corresponde ao canal enterrado produzido abaixo da superfície.

Em verde temos o substrato de SiN já sujeito ao processamento pela solução de KOH. Note que as marcas de alinhamento, mostradas em a) são também corroídas, garantindo o alinhamento nas etapas subsequentes de fotolitografia. As linhas pretas correspondem exatamente ao que se vê na superfície do *chip*, enquanto a região rosada corresponde ao contraste da região corroída, abaixo da superfície do *chip*. O mesmo padrão é também mostrado em b), com destaque para a região do *chip* próxima à entrada de líquido. Na superfície temos apenas as janelas quadradas (onde os grafenos ficarão suspensos) e as grandes janelas para entrada e saída de líquido. A região rosada ilustra exatamente a região do canal enterrado, produzido abaixo da superfície. Ao final desta etapa, tem-se uma média de 1000 janelas de observação por linha de modo que cada *chip* possui em média 6000 janelas ao todo.

### 6.2.3 Definindo os contatos metálicos na plataforma

O *design* dos eletrodos para realização de medidas elétricas nos grafenos suspensos foi pensado de modo a estarem bastante próximos da janela de grafeno, mais precisamente a  $\sim 1.5\mu\text{m}$  de distância. Valores menores do que este não foram possíveis devido ao erro inerente de alinhamento no processo de fotolitografia utilizado. Um dos eletrodos é comum às janelas,

enquanto o outro é individual. Para facilitar a visualização, a máscara utilizada nesta etapa de litografia está ilustrada em azul na Fig. 6.9.

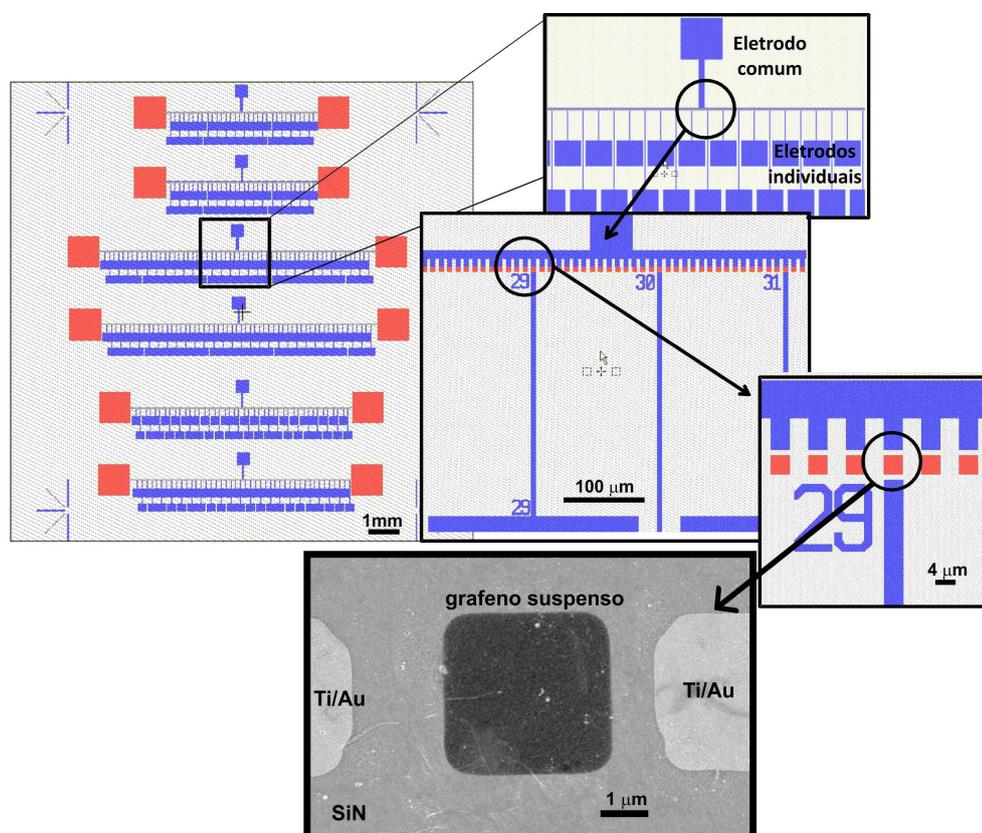


Figura 6.9: Em azul: máscara que ilustra a segunda etapa de litografia óptica utilizada para a produção dos eletrodos metálicos da plataforma. A máscara deve estar alinhada com a máscara em vermelho que corresponde às janelas para suspensão de grafeno. Note que é definido um eletrodo comum a todas as janelas (fonte por exemplo), enquanto o outro eletrodo é individual. Em destaque uma imagem de microscopia eletrônica mostrando uma membrana suspensa entre dois eletrodos.

Os padrões em azul ilustram exatamente como ficarão os eletrodos após a segunda <sup>1</sup> etapa de litografia e deposição dos contatos metálicos. Note que a linha azul superior, conectada a um grande quadrado azul, representa o eletrodo comum a todas as janelas (fonte por exemplo). As linhas inferiores definem os eletrodos individuais que podem ser prontamente localizados através de números definidos para facilitar a identificação. Note que devido à proximidade das janelas, nem todos os grafenos poderão ser contactados em ambos os lados.

Para a impressão destes padrões no substrato, inicialmente depositamos cerca de  $1.2 \mu\text{m}$  de fotoresiste positivo nos *chips*. Dessa forma, as regiões mostradas em azul na Fig. 6.5 devem corresponder às regiões vazadas na máscara física, que permitirão a passagem da luz

<sup>1</sup>como veremos posteriormente, pode ser bastante conveniente que a primeira etapa de fotolitografia seja a definição dos eletrodos metálicos em um *wafers* inteiro, seguida da definição das janelas de corrosão.

para sensibilização do resiste. Após a exposição dos padrões nos *chips* com luz UV, faz-se a revelação das áreas expostas, utilizando-se o solvente MF 321 por 90 segundos. A etapa posterior deve ser a deposição dos filmes metálicos. Neste trabalho utilizamos como contatos Ti/Au (2/60 nm). Os *chips* seguem da evaporadora para banhos nos solventes 1165/álcool isopropílico para a remoção de todo o resiste remanescente nas amostras.

#### 6.2.4 “Pescando” o grafeno CVD com a plataforma

A etapa final da construção da plataforma consiste na transferência do grafeno para o *chip* e subsequente remoção do PMMA. Os métodos utilizados estão descritos no Apêndice 3 e consistem basicamente em se utilizar a plataforma já pronta (*chip* completamente padronizado com as janelas corroídas e contatos metálicos) para pescar a estrutura de grafeno+PMMA sobrenadante em água DI. Após a “pesca”, a plataforma é mantida alguns minutos em descanso para a acomodação do grafeno+PMMA e secagem natural da água.

Para a remoção do PMMA os *chips* são colocados com bastante cuidado em banho de acetona ( $\sim 12$  h) seguido de metanol ( $\sim 30$  min). É muito importante que a transferência dos substratos entre banhos seja bastante suave, embora rápida, uma vez que o processo de secagem do líquido ou o manuseamento descuidado da plataforma poderão ocasionar a ruptura das membranas. Ainda em banho de metanol, as amostras são transferidas para um secador de ponto crítico (*critical point dryer - CPD*) que consiste em uma câmara no interior da qual o metanol será trocado por CO<sub>2</sub> líquido. Após a troca são estabelecidas as condições de ponto crítico do CO<sub>2</sub>, de modo a evaporá-lo sem mudança em sua densidade e portanto sem efeitos de tensão superficial que causariam a ruptura das membranas de grafeno. Neste trabalho testamos também uma receita de limpeza dos grafenos após o processo de CPD, utilizando-se um forno com fluxo de gases Ar/H<sub>2</sub> pela amostra. Com esta etapa adicional de limpeza, o número de amostras rompidas aumenta consideravelmente. Para laboratórios sem o recurso de uma CPD, recomenda-se o uso de acetona e álcool isopropílico quentes para a remoção do PMMA. Desta forma, os solventes podem evaporar de modo bastante rápido, minimizando os efeitos de tensão superficial no grafeno durante a secagem.

O resultado real após a remoção do PMMA pode ser visto pelas imagens de SEM na Fig. 6.10.

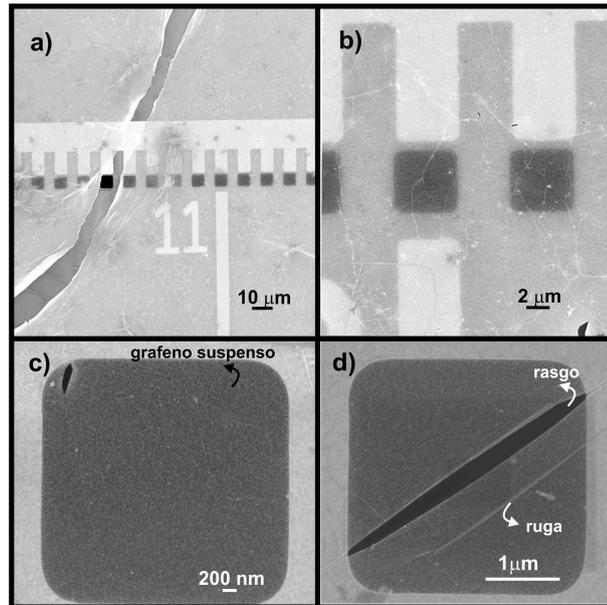


Figura 6.10: Imagens de microscopia eletrônica para a plataforma após a transferência do grafeno CVD. Em a) e b) imagens de algumas janelas de grafeno suspenso em menor magnificação (não há líquido dentro do canal). Em c) e d) imagens de alta magnificação para alguns grafenos suspensos. Problemas de rasgos são frequentes devido à fragilidade da membrana e o grande número de janelas disponíveis de observação é fator essencial para garantir uma estatística favorável de membranas completamente suspensas.

### 6.3 Medidas preliminares por Microscopia de Força Atômica (AFM)

O processo de fabricação da plataforma foi muito desafiador e realizado simultaneamente ao estudo da formação de nanocanais em grafeno (apresentado no capítulo 5), durante o Doutorado Sanduíche. Desta forma, apenas medidas preliminares de caracterização das membranas suspensas foram realizadas. Uma investigação mais sistemática, incluindo análises quantitativas das amostras está fora do escopo deste trabalho e iniciativas de estudos continuados e mais elaborados vêm sendo estabelecidas com o Lab. Nano da UFMG. A técnica de AFM, descrita no Apêndice 2, foi utilizada para caracterização inicial da conformação dos grafenos suspensos produzidos. O modo de AFM utilizado foi o modo Contato Intermitente ou *Tapping*, em que o sistema sonda+alavanca é colocado para oscilar acima da amostra a partir de um oscilador piezoelétrico acoplado à base da sonda, tocando-a de modo intermitente. Os resultados e imagens aqui mostradas foram obtidos utilizando-se a infra-estrutura do CNF (*Cornell NanoScale Science & Technology Facility*), na Universidade de Cornell.

### 6.3.1 AFM do grafeno suspenso - *sem* líquido embaixo

Utilizando-se a técnica de AFM, inicialmente foram caracterizadas algumas janelas sem grafeno, apenas como referência. As imagens de altura (a) e fase (b) são mostradas na Fig.6.11 e o contraste mais claro/escuro corresponde às regiões mais altas/baixas das estruturas nas imagens de altura. A topografia e estrutura de algumas janelas com grafeno CVD suspenso da plataforma também foram obtidas junto ao sinal de fase, conforme indicado em c-f.

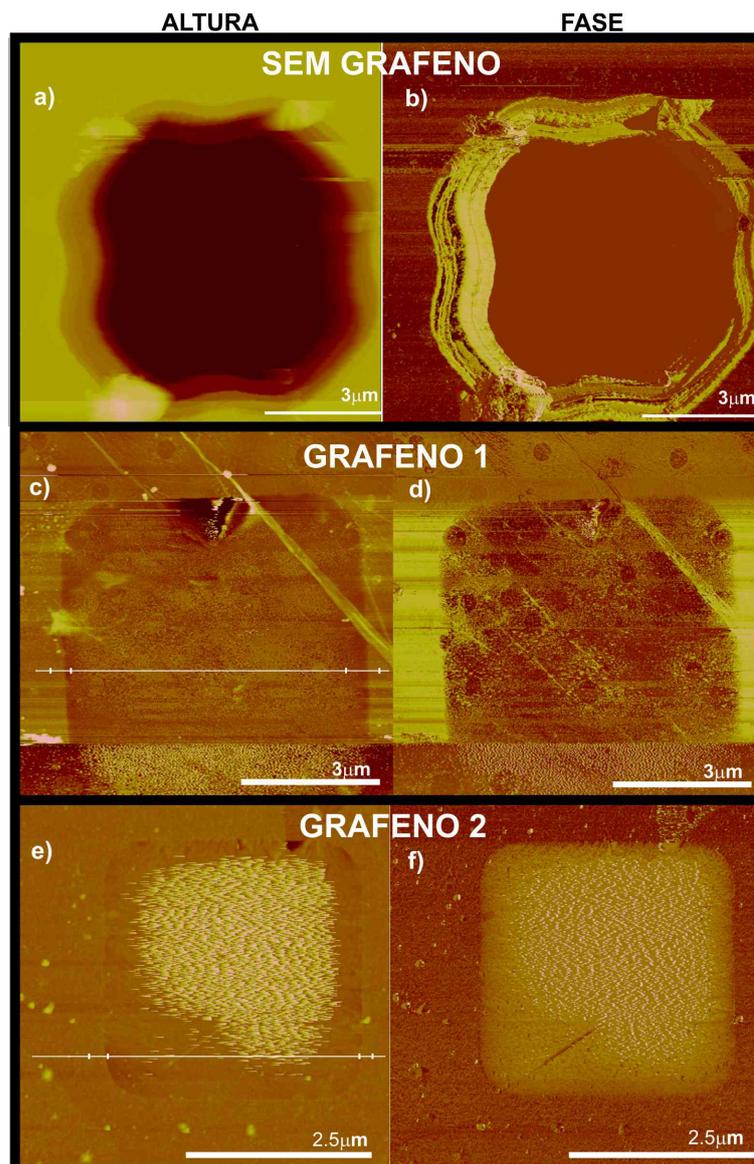


Figura 6.11: Imagens de AFM (topografia e fase) para a e b: janela da plataforma completamente vazada, sem grafeno; c-f: janelas de grafeno suspenso. As linhas brancas em c) e e) correspondem a perfis de altura medidos. Os pequenos traços correspondem a desníveis em altura médios de 10 nm. O contraste mais claro/escuro corresponde às regiões mais altas/baixas das estruturas.

As imagens de topografia c) e e) para dois grafenos distintos ilustram o comportamento

comum encontrado neste tipo de medida. As folhas de grafeno se aderem bem ao substrato e estão presas por todos os lados o que é importante para estudos de nanoindentação. Na região das bordas as membranas aparentam estar tensionadas e o contraste levemente mais escuro nessa região (se comparado ao centro das imagens) indica que a membrana se adere (para baixo) às paredes laterais dos buracos. Esta autoadesão é sobretudo devido às forças de van der Waals entre grafeno e substrato e vem sendo bastante discutida na literatura devido às variações para os valores encontrados [14, 146, 155].

Vargas *et al.* realizaram medidas detalhadas em amostras de grafeno CVD produzidas e suspensas de forma similar às descritas neste capítulo e observaram, em maior resolução, que as membranas possuem ondulações verticais da ordem de poucos nanômetros de amplitude [156]. Tais ondulações seriam provenientes do processo de fabricação e transferência do grafeno CVD, a começar pelo fato do grafeno ser crescido sobre folhas de cobre, que já possuem uma rugosidade em torno de 3 – 6 nm (rms). Além disso, uma adesão não uniforme ao longo das bordas do buraco, ciclos térmicos realizados durante o processo de limpeza das membranas e o fato de o grafeno ser constituído de diferentes domínios monocristalinos seriam outros fatores responsáveis pela ondulação e enrugamento das membranas [156].

Há ainda dois aspectos a serem ressaltados nas imagens da Fig. 6.11. Um deles é observado na parte inferior das imagens c) e d) e consiste em uma instabilidade durante a varredura, cujas explicações mais comuns são contaminação ao longo de amostras com grandes variações do caráter hidrofóbico/hidrofílico. A contaminação também pode ser comumente encontrada na sonda, estando relacionada a algumas de suas características físicas (constante de mola e fator de qualidade), de modo que algumas sondas estão mais propensas a sofrer este tipo de inversão de topografia do que outras. Ou seja, estamos diante de um artefato na imagem. O outro aspecto interessante são as estruturas granulares mais altas mostradas na imagem de topografia e). Uma possível explicação para este efeito seria a presença de PMMA resiliente na membrana, “prendendo” a sonda momentaneamente e fazendo-a oscilar de alguma forma diferente. Ou talvez, estas membranas suspensas estejam mais soltas e relaxadas, gerando este tipo de efeito. Uma maior amostragem e mais estudos das propriedades mecânicas dos grafenos produzidos e transferidos para esta plataforma precisam ser analisados de forma a melhor compreender e identificar as causas dos dois efeitos observados.

### 6.3.2 AFM do grafeno suspenso - *com* líquido embaixo

O líquido utilizado nos experimentos foi uma solução de água com corante, para facilitar a visualização de todo o processo. A introdução da solução no canal enterrado é relativamente simples e pode ser feita utilizando-se um pequeno *o-ring* de silicone alinhado ao *inlet* da plataforma. Com o uso do *o-ring* como delimitador de área, é possível pingar a solução manualmente com uma seringa de ponta bastante fina até alcançar a borda superior do *o-ring*, enchendo-o completamente. Pôde-se notar que o líquido escoou com grande facilidade, rapidamente atingindo a outra extremidade da plataforma (*outlet*). Com os devidos cuidados é possível manter o nível de líquido no canal injetando-se manualmente a solução conforme descrito, mesmo com a amostra já posicionada para as medidas.

A Fig. 6.12 mostra imagens de topografia e amplitude para um mesmo grafeno, logo após a introdução da água (a-b) e cerca de 1h após o início das medidas (c-d), sem completar o nível da solução no canal.

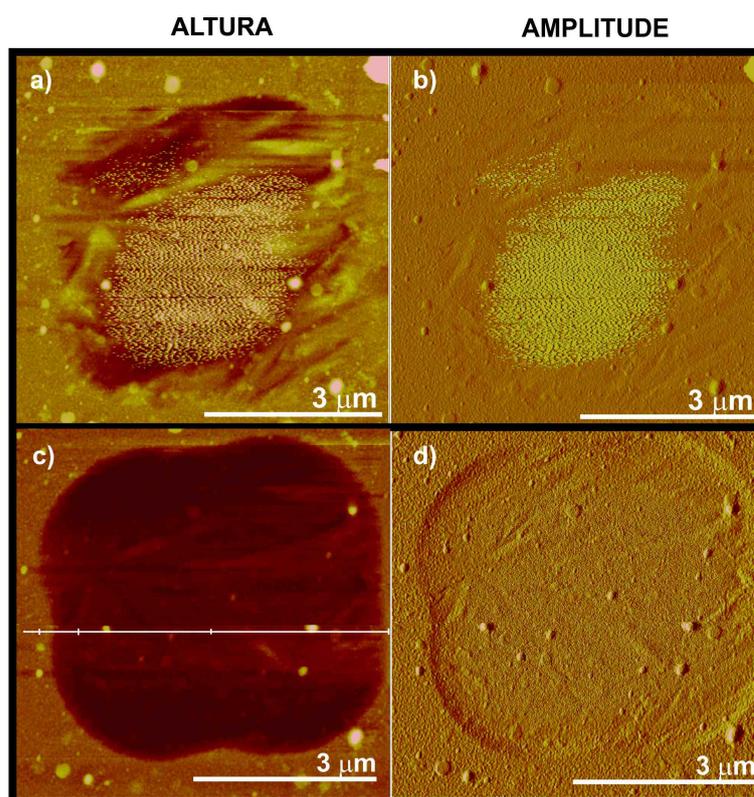


Figura 6.12: Imagens de AFM (topografia e amplitude) para a e b: grafeno suspenso após líquido ter sido introduzido no canal enterrado; c-d: imagens para o mesmo grafeno 1h após as medidas iniciais e sem a introdução de mais líquido no canal. O contraste escuro mostra que o grafeno é defletido para baixo enquanto o líquido seca.

As imagens de AFM após a introdução do líquido (a-b) já revelam aspectos diferentes dos vistos para o grafeno apenas suspenso em ar. Note a presença de estruturas mais elevadas, dando a aparência de um certo “inchaço” à membrana. Este fator fica ainda mais claro ao perceber que o contorno do buraco, antes perfeitamente identificável, é agora mal definido, ressaltando alguma interação da água com o grafeno e alterando sua conformação local. As imagens de amplitude corroboram estas impressões. Não menos interessante foram as medidas realizadas na mesma membrana cerca de 1h após a primeira medida com líquido. À medida em que o líquido seca, o grafeno é completamente defletido para baixo sob o efeito de uma pressão negativa, sem arrebentar. A linha branca traçada na figura corresponde a um perfil de altura medido, indicando deflexões da ordem de 40 nm, cerca de 10x maiores que as presentes na ausência da solução.

## 6.4 Conclusões parciais e perspectivas

Os resultados preliminares mostrados acima indicam o grande potencial da plataforma construída visando a interação de membranas de grafeno com ambientes líquidos. Cientificamente, o grafeno em configuração de membrana oferece inúmeras possibilidades de estudos abordando importantes questões relacionadas a forças de superfície. Por ser considerado o protótipo ideal mais fino de membrana, o grafeno tem a capacidade de se conformar a uma superfície de maneira mais próxima que qualquer outro sólido [155]. Desta forma, estudos mais sistemáticos da conformação de grafeno quando em contato com líquidos e as mudanças de suas propriedades elásticas em decorrência desta interação representam o estado da arte neste contexto.

Como perspectivas, alguns experimentos interessantes já vêm sendo pensados e realizados em nosso grupo, visando a exploração da estrutura. Dentre eles:

1. Realizar curvas de força em diversas regiões do grafeno sobre o líquido, caracterizando o tipo e a extensão do contato da membrana com a solução.
2. Utilizar o polímero Polydimethylsiloxane (PDMS) largamente empregado para a construção de canais microfluídicos transparentes a fim de acoplar um segundo canal para injeção de líquido na parte superior do grafeno. Desta forma, a membrana estaria em contato com dois líquidos diferentes. A partir disso, inúmeras possibilidades de estudos ainda

mais complexas surgem, como por exemplo estudar a influência da formação de 2 duplas camadas em medidas de *gate* líquido duplo na membrana. A construção e alinhamento deste segundo canal à plataforma já constituem processos experimentais dominados e são perfeitamente factíveis.

3. Monitorar as alterações nas propriedades mecânicas do grafeno quando sujeito à tensão de *gate*.
4. Adicionar estruturas autoconstruídas no líquido e acompanhar sua formação *in situ* por AFM/SEM, quando em contato com uma das janelas de grafeno.
5. Uso da plataforma como biosensor para sistemas *lab on chip*.
6. Uso da plataforma como janela de observação de moléculas e células imersas em líquidos.

---

# Conclusão e perspectivas

---

## 7.1 Conclusões gerais

Nesta tese investigamos as alterações nas propriedades elétricas e morfológicas de amostras de grafeno esfoliado e CVD, quando sujeitas a diferentes ambientes e condições externas.

No Brasil foram desenvolvidos dois trabalhos. No primeiro deles estudamos as alterações das curvas de condutividade *vs.* tensão de *gate* de uma amostra de bicamada de grafeno esfoliado em configuração de transistor de efeito de campo, quando exposta à atmosfera de oxigênio. As alterações das propriedades elétricas somente a altas temperaturas nos levaram a considerar a formação de um complexo bicamada/ $O_2/SiO_2$ , através do qual há transferência de carga da bicamada. A cinética desta interação foi modelada por um comportamento Langmuir com um excelente ajuste para as curvas experimentais. Visando um maior entendimento para a assimetria observada nas mobilidades de elétrons e buracos foram realizadas análises semi-quantitativas e teóricas, indicando a presença simultânea dos dois principais mecanismos de espalhamento de cargas: espalhamento por impurezas carregadas provenientes do substrato e espalhamento ressonante devido a um certo grau de hibridização entre os orbitais de carbono e oxigênio, sobretudo para energias positivas. Além da originalidade do trabalho desenvolvido, mais dedicado ao entendimento das propriedades fundamentais da interação do  $O_2$  com os portadores de carga do grafeno, a importância tecnológica deste trabalho no âmbito da aplicação do grafeno como sensor de gases deve ser mencionada. Futuros estudos visando a quantificação do oxigênio adsorvido são relevantes neste contexto.

O segundo trabalho desenvolvido no Brasil consistiu do uso de nanopartículas de Ni e Pt termicamente ativadas para a produção de cortes cristalográficos em grafeno e multicamadas de grafeno esfoliadas. Os cortes mais bem sucedidos foram realizados por nanopartículas de platina, sob alto fluxo de hidrogênio (250 sccm). Nessa condição foi observada a ausência de estruturas

fibrilares de carbono nas amostras e a presença de cortes bastante retilíneos e geométricos. Em contrapartida, a presença dessas estruturas de carbono mesmo sob fluxos relativamente altos de hidrogênio (150 sccm) é surpreendente e deve ser destacada e melhor entendida, uma vez que a platina é conhecida por não formar ligas com o carbono (diferentemente do níquel).

Durante o período de Doutorado Sanduíche, na Universidade de Cornell e sob orientação do Prof. Dr. Paul McEuen foram também desenvolvidos dois trabalhos. O primeiro deles consistiu da produção de nanocanais em grafeno CVD a partir da técnica de ablação por *laser*. Interessantemente foi observado que os canais emergem muitas vezes como multicamadas de grafeno devido à formação de dobras durante o processo. As bordas observadas se mostraram bastante retilíneas, várias delas coincidindo com as principais direções cristalográficas do grafeno. Estruturas dobradas de grafeno como as produzidas neste trabalho têm despertado muito interesse da comunidade científica em virtude da possível alteração de suas propriedades elétricas e mecânicas. Além disso, caso seja possível provocar a ablação do grafeno por *laser* e a conseqüente formação de nanocanais em uma configuração encapsulada (livre da atmosfera), este trabalho ganhará ainda mais interesse e relevância.

O segundo trabalho consistiu no desenvolvimento de uma plataforma com janelas para suspensão do grafeno CVD, sob as quais é possível introduzir diferentes líquidos. Medidas iniciais de AFM foram realizadas indicando que a morfologia do grafeno muda quando em contato com o líquido (deflexão positiva) ou durante a secagem do mesmo (deflexão negativa). O estudo da conformação do grafeno quando em contato com líquidos, em especial a água, é atualmente uma das áreas mais interessantes e de fronteira envolvendo o material. Um trabalho recente aponta que o grafeno intrínseco é na realidade mais hidrofílico do que se acreditava e que sua molhabilidade pode ser fortemente afetada devido à contaminação não intencional por hidrocarbonetos da atmosfera [157]. Estudos como este são primordiais para o entendimento de como o grafeno se comporta em nossa plataforma.

## 7.2 Perspectivas

As principais perspectivas concentram-se em duas direções. A primeira delas é a continuidade dos trabalhos de investigação dos mecanismos de espalhamento de cargas em monocamadas/bicamadas de grafeno. O objetivo inicial seria o de produzir amostras suspensas a fim

de melhor entender a formação e a importância do complexo bicamada/ $O_2/SiO_2$  em amostras suportadas. Como consequência do trabalho desenvolvido nesta tese, foi originado um trabalho de exposição de uma monocamada de grafeno (suportada e suspensa) à atmosfera de hidrogênio e resultados interessantes vêm sendo obtidos sob liderança do estudante Alisson Cadore.

A segunda delas é a continuidade do trabalho de investigação das propriedades mecânicas do grafeno CVD suspenso, que não puderam ser feitas por uma questão de tempo. Como consequência do trabalho desenvolvido nesta tese, uma dissertação de mestrado vem sendo produzida pelo estudante Gustavo Ferrari neste contexto. O estudante já conseguiu reproduzir grande parte dos processos para a construção da plataforma dentro da sala limpa do Depto. de Física da UFMG, com base em litografia óptica. Além disso foi originado um trabalho de crescimento de filmes de grafeno CVD, que até então não eram produzidos no Depto. de Física da UFMG, liderado pelo estudante Welyson Santos.

---

# Apêndice 1 - Revisão do formalismo geral de transporte elétrico

---

## 8.1 Modelo de Drude para metais

### 8.1.1 Hipóteses básicas do modelo

A teoria de Drude para a condução elétrica e térmica em metais consiste basicamente da apropriação de aspectos essenciais da teoria cinética de gases, uma vez que um metal pode ser considerado como um gás de elétrons [158]. Desta forma, o modelo considera que os átomos são formados pelo núcleo massivo e imóvel, ao redor do qual estão os elétrons de caroço. À medida em que os átomos se aproximam para formar o metal, os elétrons de caroço permanecem fortemente ligados ao núcleo, enquanto os elétrons de valência, mais desacoplados, são livres para se mover ao longo do material, sendo denominados elétrons de condução. As hipóteses básicas do modelo podem ser simplificadas em [158]:

1. Aproximação de elétrons livres e independentes: na ausência de campo eletromagnético externo, os elétrons se movem em movimento retilíneo uniforme (MRU) entre colisões. Entre colisões, as interações elétron-elétron e elétron-íon podem ser desprezadas.
2. As colisões são eventos instantâneos e mudam abruptamente a velocidade dos elétrons. Basicamente são colisões com os íons impenetráveis, como ilustrado na Fig.8.1.
3. O elétron experimenta uma colisão com probabilidade por unidade de tempo de  $\frac{1}{\tau}$ . Isso significa que em média, o elétron viaja um tempo  $\tau$  antes de colidir, conhecido também como tempo de relaxação, tempo de colisão ou tempo de livre caminho médio. Desta

forma, a probabilidade de um elétron sofrer uma colisão em um intervalo de tempo  $dt$  é dada por  $\frac{dt}{\tau}$ .

- Os elétrons alcançam o equilíbrio térmico com a vizinhança somente através das colisões.

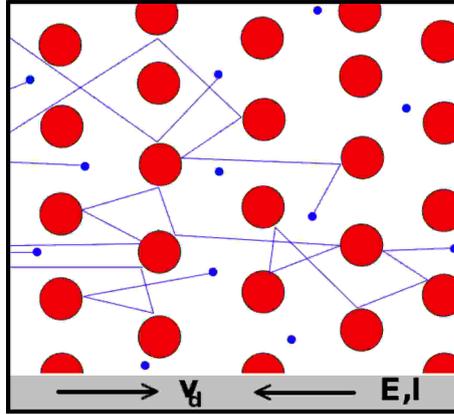


Figura 8.1: Modelo de Drude para os elétrons em um metal: eles constantemente se chocam com os íons imóveis e impenetráveis, mas entre colisões se movem em MRU. Retirado de [159].

### 8.1.2 Condutividade DC para um metal

A Lei de Ohm pode ser escrita como:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}, \quad (8.1)$$

onde a constante de proporcionalidade entre o campo elétrico  $\mathbf{E}$  em um ponto do metal e a densidade de corrente  $\mathbf{j}$  produzida é a resistividade  $\rho$  do material.

Seja agora um dado elétron no tempo  $t = 0$ . Consideremos que ele tenha uma velocidade  $\mathbf{v}_0$  imediatamente após a sua última colisão. Após um tempo  $t$  sob a ação de um campo  $\mathbf{E}$ , podemos escrever que a velocidade por ele adquirida é dada por  $\frac{-e\mathbf{E}t}{m}$ , onde  $m$  é a sua massa. Dessa forma, a velocidade de um elétron após uma colisão e sob a ação de um campo será dada por:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 - \frac{-e\mathbf{E}t}{m} \quad (8.2)$$

Tomando-se a média da velocidade eletrônica  $\langle \mathbf{v} \rangle$ , tem-se que  $\langle \mathbf{v}_0 \rangle$  se anula uma vez que as velocidades após uma colisão são completamente aleatórias. Portanto, a velocidade média

entre colisões pode ser escrita como:

$$\mathbf{v}_{\text{media}} = \frac{-e\mathbf{E}\langle t \rangle}{m} = \frac{-e\mathbf{E}\tau}{m} \quad (8.3)$$

Uma vez que a densidade de corrente  $\mathbf{j}$  também pode ser dada por  $-nev$ , a Lei de Ohm assume a forma:

$$\mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right)\mathbf{E}; \mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}, \quad (8.4)$$

escrita em termos do inverso da resistividade - a condutividade  $\sigma = \frac{1}{\rho}$ , dada por:

$$\sigma = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right) \quad (8.5)$$

Apesar do sucesso do modelo de Drude em estimar inúmeras propriedades dos metais, ele possui deficiências importantes. Uma delas é a previsão de um livre caminho médio da ordem da distância interatômica, consistente com a hipótese de que os elétrons se chocam com os íons imóveis. Mais tarde descobriu-se que este valor era subdimensionado e que os elétrons são capazes de viajar distâncias muito maiores no cristal, pois não se chocam com os íons da rede, sendo espalhados na realidade por impurezas e defeitos. As falhas provêm de uma estimativa clássica que Drude deu à média da velocidade eletrônica e que precisa ser feita de forma mais cuidadosa e elaborada como visto no capítulo 3 desta tese.

## 8.2 Formalismo geral de transporte - elétrons de Bloch

A fim de entender a equação de transporte de Boltzmann utilizada no formalismo de transporte difusivo do capítulo 3 desta tese, é importante compreender o formalismo geral de transporte elétrico, muito mais complexo se comparado ao modelo simplista de Drude. Para tanto, é adotado o modelo semi-clássico para a dinâmica dos elétrons, cujas características principais são mencionadas em sequência.

No modelo semi-clássico, os elétrons se movem em bandas de energia  $E(\mathbf{k})$ , de índice  $n$  e não estão livres, estando sujeitos a um potencial periódico  $U(\mathbf{r})$  gerado pelos íons da rede cristalina, como ilustrado na Fig.8.2 [158].

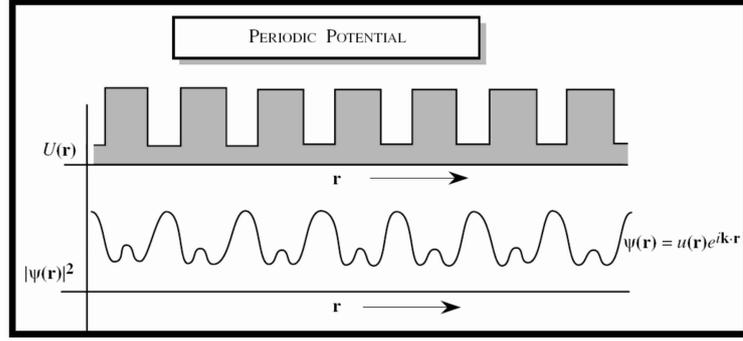


Figura 8.2: Potencial periódico  $U(\mathbf{r})$  introduzido pela rede cristalina determina as funções de onda eletrônicas dadas por  $\Psi(\mathbf{r})$ , denominadas funções de Bloch e que guardam a periodicidade da rede [158].

As funções de onda eletrônicas  $\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , soluções da Eq. de Schrödinger (8.6), satisfazem ao Teorema de Bloch, sendo denominadas funções de Bloch (8.8):

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}); \quad (8.6)$$

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (8.7)$$

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r}); \quad (8.8)$$

$$u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (8.9)$$

onde  $u(\mathbf{r})$  não tem forma explícita, mas guarda a periodicidade da rede e  $\mathbf{k}$  é o momento cristalino do elétron [158].

De acordo com o Teorema de Bloch, mesmo que os elétrons estejam sujeitos ao *background* do potencial periódico da rede cristalina, as  $\Psi_{n,\mathbf{k}}$  dadas por (8.8) representam soluções estacionárias da Eq. Schrödinger, de modo que os elétrons não sofrem colisões com os íons estáticos. Na ausência de imperfeições do cristal, o movimento dos elétrons de Bloch em um campo elétrico pode ser dado de acordo com a relação  $\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$ . Os elétrons “andam” na banda até atingir o limite da zona de Brillouin e, no esquema de zona reduzida, aparecem como se estivessem sido espalhados por um vetor da rede recíproca, refazendo sua trajetória [63], conforme ilustrado na Fig. 8.3.

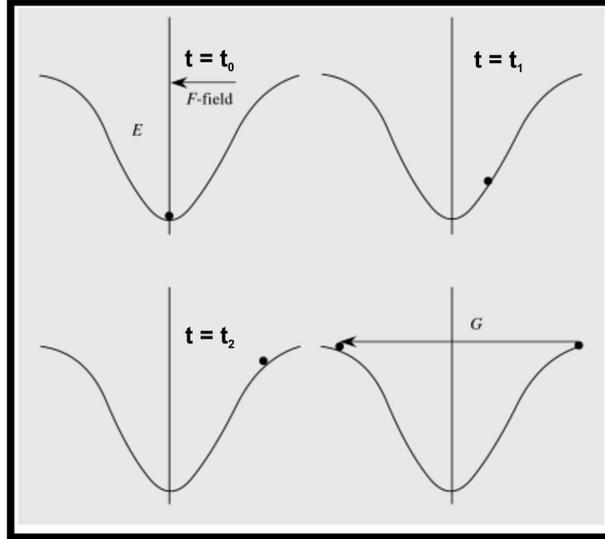


Figura 8.3: Esquema de como os elétrons se movem na ausência de imperfeições no cristal. Os elétrons ganham momento cristalino de acordo com a Eq.  $\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$ . Os elétrons sobem na banda até atingir o limite da zona de Brillouin e no esquema de zona reduzida o elétron aparece como se estivesse sido espalhado por um vetor da rede recíproca. Retirado de [63].

Entretanto, em materiais reais, elétrons são geralmente espalhados por defeitos e impurezas no cristal e a função de onda eletrônica não é estendida no espaço real. De fato, elas são tratadas na descrição de pacotes de onda, com posição e momento definidos.

A velocidade média para um elétron de Bloch em um nível especificado  $n$  da banda de energia e com vetor de onda  $\mathbf{k}$  é dada por:

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad (8.10)$$

onde  $E$  é a energia correspondente ao estado em questão. Desta relação conclui-se que a velocidade dos elétrons no grafeno é constante uma vez que a dispersão de energia é linear em  $k$ . É ainda importante definir a massa efetiva para este elétron, que relaciona-se com a curvatura da banda:

$$\frac{1}{m_{i,j}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (8.11)$$

# Apêndice 2 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

## 9.1 Introdução à técnica

A técnica de AFM pertence a uma família de técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (*SPM-Scanning Probe Microscopy*) que utilizam uma sonda mecânica para interagir localmente com a superfície da amostra, revelando suas propriedades morfológicas e estruturais. Basicamente, uma sonda bastante fina **a** é acoplada à ponta de uma alavanca capaz de “varrer” a superfície da amostra **b**, como ilustrado na Fig. 9.1 a) [160].

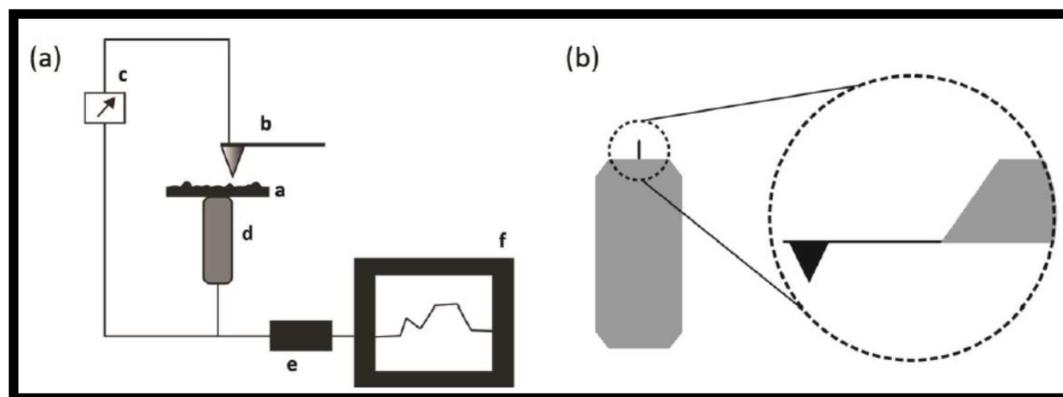


Figura 9.1: a) Esquema básico do aparato experimental utilizado nas técnicas de SPM. Uma sonda **a** faz a varredura da amostra **b** a partir de um scanner **d** que permite o movimento relativo entre elas em 3D. A variação do movimento da sonda é monitorado através de um detector **c** que transmite o sinal para um sistema de *feedback* **e**. Um computador **f** é utilizado como a interface entre sistema e usuário, este último capaz de controlar e alterar parâmetros da varredura. b) Detalhes da sonda acoplada à alavanca presa a um *microchip*. Figura retirada de [160].

O movimento relativo 3D entre sonda e amostra é propiciado por um *scanner* piezoelétrico **d**. A alavanca comporta-se como uma mola, tal que as forças sentidas pela sonda levam à sua deflexão. O movimento da alavanca pode ser monitorado através de um detector **c** de interações

sonda-amostra (detector de corrente, tensão, força), cujo sinal é usado por uma estação de controle para o *feedback* e da varredura. O sinal é também transformado em imagem em um computador **f** que funciona como uma interface entre usuário e controlador [160, 161, 162]. Detalhes da sonda acoplada à alavanca presa a um *microchip* são ilustrados na Fig.9.1 b).

Para quantificar as forças aplicadas na sonda é necessário entender a dinâmica de resposta da sonda e alavanca através da interação com a amostra. Uma vez que a alavanca é tratada como uma mola, a medida desta interação é feita utilizando-se a Lei de Hooke:  $F = k\delta z$ , onde  $F$  é a força que se deseja obter,  $k$  é a constante elástica do sistema e  $\delta z$  é a deformação sofrida pela alavanca a partir de uma deflexão da sonda como ilustrado na Fig. 9.2 a). Essa deformação é medida através de um sistema óptico acoplado ao Microscópio, constituído basicamente de um fotodetector de quatro quadrantes.

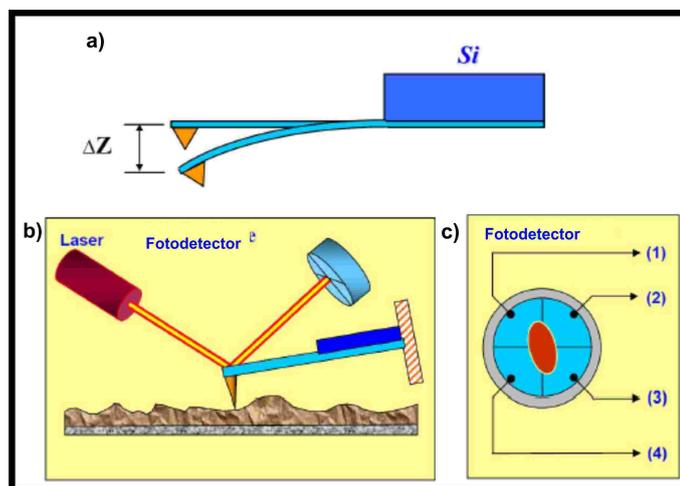


Figura 9.2: Princípio de operação do AFM: a sonda sente a força de interação com a amostra que é medida detectando-se a deflexão da alavanca mostrada em a). Em b) o esquema óptico utilizado para a medida das deflexões laterais e em altura: um *laser* incide sobre a sonda e é refletido para um fotodetector de quatro quadrantes de modo a alcançar o seu centro (na ausência de deflexões). Ao interagir com a amostra a sonda é defletida de modo que o fotodetector lê valores de corrente associados à diferença de intensidade luminosa dos quadrantes. Este valor é convertido em deslocamento e conseqüentemente em força [162]. Figuras adaptadas de [163].

Neste aparato, ilustrado em b) e c), um *laser* incide sobre a sonda e é refletido para o fotodetector de quatro quadrantes de modo a alcançar o seu centro na ausência de deflexões. Ao interagir com a amostra a sonda é defletida verticalmente e/ou lateralmente, de modo que o fotodetector lê valores de corrente (ou tensão) associados à diferença de intensidade luminosa dos quadrantes. Este valor é convertido em deslocamento e conseqüentemente em força, cujos valores são da ordem de forças presentes em interações atômicas, originando o nome da técnica.

O modo de AFM utilizado para as medidas apresentadas nesta tese foi o modo Contato Intermitente ou *Tapping*, em que o sistema sonda+alavanca é colocado para oscilar acima da amostra a partir de um oscilador piezoelétrico acoplado à base da sonda, tocando-a de modo intermitente. A oscilação da sonda provoca oscilação da posição do *laser* no fotodetector e o parâmetro de interesse é o valor quadrático médio (RMS) da amplitude de oscilação [160], como ilustrado na Fig.9.3 a). Este modo é largamente empregado por possuir uma grande faixa de operação (com amplitudes entre 20 e 100 nm), não danificar a amostra quando bem controlado e por possibilitar uma maior energia de oscilação, eliminando problemas devido à camada de contaminação (água) presente na amostra.

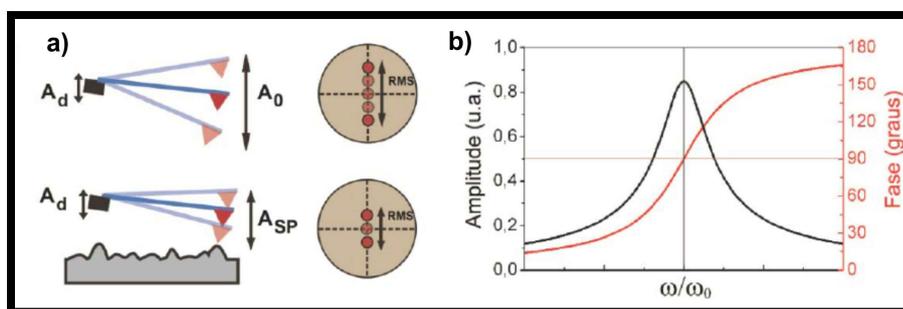


Figura 9.3: a) Modelo esquemático ilustra a oscilação da sonda (em vermelho) acoplada à alavanca (em azul). O mecanismo responsável pela força externa é um atuador piezoelétrico (em preto), que provoca uma amplitude de oscilação  $A_d$  na base do sistema.  $A_0$  é a amplitude de oscilação da parte livre da alavanca quando ainda no ar e  $A_{SP}$  é a amplitude de *setpoint*, menor do que a anterior pelo fato de a sonda estar em contato intermitente com a amostra. b) Gráfico da amplitude de oscilação (linha preta) e da fase (linha vermelha) em função da frequência. Figura retirada de [160].

A equação de movimento do modo Contato Intermitente é a de um oscilador harmônico forçado, a saber:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \alpha \frac{dz}{dt} + kz + F(z) = F_0 \cos \omega t, \quad (9.1)$$

onde  $m$  é a massa do sistema alavanca+sonda,  $\alpha$  é o coeficiente de amortecimento viscoso (devido à camada de contaminação e hidrodinâmica do ar),  $k$  é a constante de mola do sistema,  $F(z)$  é a força de interação sonda-amostra,  $F_0$  é a força que faz a alavanca oscilar, fornecida pelo oscilador piezoelétrico acoplado à base da sonda e  $\omega$  é a frequência de oscilação. Soluções numéricas completas e observação experimental mostram que a solução estacionária da Eq. 9.2 é altamente senoidal, dada por:

$$z(t) = A_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (9.2)$$

onde  $z(t)$  é a posição da alavanca,  $A_0$  é a sua amplitude de oscilação ao ar livre (antes do contato sonda-amostra) e  $\varphi$  é o ângulo de fase entre a excitação do oscilador na base da alavanca e a resposta da extremidade livre da mesma, relacionada à diferença  $(\omega_0 - \omega)$  [160, 162].

Neste contexto, a amplitude de oscilação do sistema é medido a partir da amplitude de oscilação do *laser* no fotodetector (valor RMS). Quando sonda+alavanca estão ao ar livre este valor de amplitude é maior do que quando a sonda toca a amostra. Desta forma, durante o processo de medida, o usuário é capaz de definir o *setpoint* para a amplitude de oscilação da varredura, como indicado na Fig.9.3 a), definindo portanto, a energia de interação sonda-amostra [162].

A capacidade da técnica em mapear a topografia da amostra vem do fato de que a interação sonda-amostra (amplitude de oscilação do sistema) é mantida constante durante a varredura. Em outras palavras: “as mudanças de topografia causam mudanças na amplitude de oscilação. O controlador do microscópio corrige a posição da amostra de forma que a amplitude de oscilação volte ao valor de *setpoint*. Se a amplitude de oscilação aumentou, a sonda está interagindo com uma região mais baixa da amostra. Para diminuir a amplitude, a amostra é elevada pelo scanner (sonda e amostra são aproximadas). O inverso ocorre numa região mais alta, onde a amplitude de oscilação diminui. Os movimentos do *scanner* piezoelétrico necessários para manter a amplitude de oscilação constante relacionam-se com a topografia da amostra, que é traçada linha a linha pela varredura e apresentada como imagem” [160].

Na Fig.9.3 b) são ilustrados os comportamentos de amplitude  $A$  e fase  $\varphi$  de oscilação em função da razão  $\frac{\omega}{\omega_0}$ ,  $\omega_0$  correspondendo à frequência de ressonância do sistema. A varredura da amostra também pode ser feita, monitorando-se as variações do parâmetro  $\varphi$ , o que nos fornecerá mais informação sobre a amostra, além da topografia. Por exemplo, para casos em que a amostra é muito plana mas possui composições diferentes, este tipo de sinal pode ser bastante útil. Isto acontece porque as diferenças de fase indicam diferentes regimes de interação (atrativo ou repulsivo), fornecendo-nos informação sobre a dissipação de energia do sistema oscilante em diferentes regiões da amostra, levando à distinção de diferentes materiais presentes (polaridades, durezas, etc). O sinal de fase foi muito utilizado nas medidas de cortes cristalográficos em grafeno e na produção de canais de grafeno por ablação por *laser* [160, 162].

---

## Apêndice 3 - Grafeno CVD

---

### 10.1 Introdução

As propriedades superlativas do grafeno, podem facilitar o *design* de compósitos e dispositivos com performances elétricas e mecânicas superiores, entretanto para isso, há a necessidade de produção do material em escalas relevantes. O suprimento de matéria prima para experimentos mais elaborados, grandes arranjos em série de dispositivos idênticos e total controle sobre tamanho, forma e localização do grafeno é portanto essencial. Desta forma, a produção de um dispositivo de grafeno por vez a partir do grafeno esfoliado é apropriada apenas para certos tipos de estudos mais fundamentais (dadas as limitações do método de esfoliação mecânica) e não se aplica aos estudos dos capítulos 5 e 6 desta tese.

Já bem estabelecida, a técnica de crescer grafeno sobre substratos não é nova e tem sido utilizada há algumas décadas, como por exemplo através do crescimento epitaxial de grafeno sobre carbeto de silício [164]. Apesar do sucesso neste último caso, gerando grafeno de uma ou mais camadas em áreas razoavelmente grandes, dois problemas importantes limitaram a aplicação da técnica: o elevado preço do SiC e a dificuldade de remoção do grafeno do substrato. A obtenção de grafeno por processos de esfoliação química é atualmente um dos principais métodos para a obtenção do material em larga escala, entretanto sua utilização depende da redução do óxido de grafeno, o que acarreta a produção de um material de mais baixa qualidade eletrônica na presença de contaminantes.

Recentes avanços utilizando-se a técnica de deposição química na fase vapor (CVD) foram essenciais neste contexto. Grafeno pode ser crescido em grandes áreas sobre superfícies metálicas tais como níquel (Ni) e cobre (Cu) a partir de uma fonte de carbono e altas temperaturas [165, 166, 167]. O custo da produção é baixo e o grafeno pode ser transferido para substratos arbitrários de forma surpreendentemente simples.

A seguir estão descritas de maneira resumida os procedimentos básicos para crescimento de grafeno sobre folhas de cobre a partir da técnica CVD. Estes foram os procedimentos utilizados para o grafeno produzido nos capítulos 5 e 6. Para maiores detalhes sobre a técnica e diferentes variáveis analisadas, aconselha-se o estudo da referência [168].

### 10.1.1 Técnica de deposição química na fase vapor - CVD

#### Preparação das folhas de cobre

Folhas de cobre policristalinas com tamanho de grão de  $\sim 100 \mu\text{m}$ ,  $0.025\text{mm}$  de espessura e 99.8% de pureza são inicialmente limpas, mergulhando-as em banho de ácido acético (10 minutos) e posteriormente água deionizada (DI). Finalmente deve-se secá-las gentilmente, utilizando-se um jato fraco de  $N_2$ . A limpeza da superfície é essencial para remover a camada de óxido de cobre formada devido ao longo tempo de exposição das folhas ao ar.

Em seguida, tiras de  $4 \times 1$  a  $5 \times 1 \text{ cm}^2$  de cobre são recortadas e funcionarão como o substrato para crescimento do grafeno. Com pedaços de folhas de cobre também limpas, são produzidos envelopes de cobre cujas extremidades são fortemente comprimidas com o uso de uma pinça, deixando-se apenas uma abertura que receberá a tira de cobre em seu interior. Esse processo, conhecido como “*enclosure growth*” vem sendo utilizado em alguns grupos na tentativa de reduzir a concentração de carbono em contato com o substrato de cobre, evitando sua supersaturação e minimizando a formação de multicamadas de grafeno. O envelope pode ser visto na Fig.10.1. As folhas utilizadas como substrato devem ser mantidas o mais planas possível, uma vez que folhas amassadas tendem a gerar membranas de grafeno mais frágeis e “rachadas”, dificultando o processo posterior de transferência para o substrato final.



Figura 10.1: Envelope de cobre contendo as folhas de cobre em seu interior que funcionarão como substratos para crescimento do grafeno CVD.

## Setup para o forno

O aparato utilizado para o crescimento do grafeno CVD está simplificado na Fig.10.2. Basicamente gases ultra puros são introduzidos em um tubo localizado dentro do forno através de controladores de fluxo. A temperatura do forno também é controlada remotamente. Acoplada ao sistema, uma bomba mecânica controla a pressão no tubo, de modo que o crescimento é dito ocorrer a baixa pressão. A pressão base apresenta-se em torno de  $10^{-4}$  Torr, alcançando 120 mtorr com a introdução dos gases.

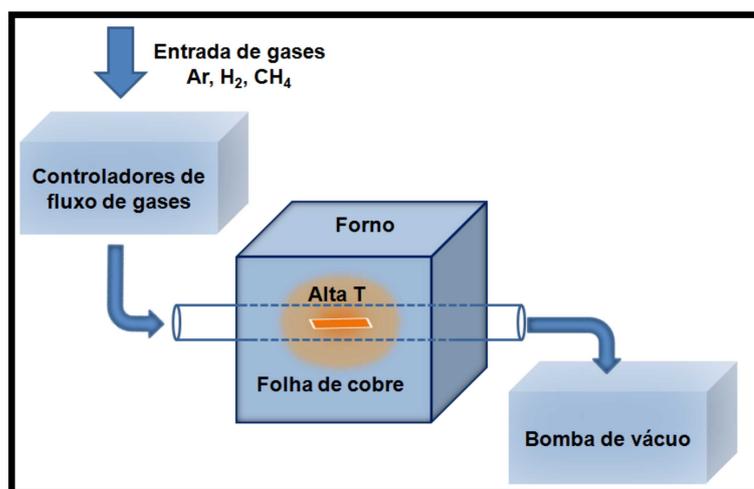


Figura 10.2: Esquema para crescimento de grafeno CVD. Adaptada de [14].

Inicialmente a temperatura do forno é elevada a  $980^{\circ}$  C em atmosfera de 60 sccm de hidrogênio ( $H_2$ ) e é feito um condicionamento da amostra durante  $\sim 60$  minutos, processo conhecido como *annealing*, utilizado para garantir maior limpeza da superfície da folha de cobre e menor rugosidade <sup>1</sup>. Em seguida adiciona-se 3.6 sccm de gás metano  $CH_4$  por 20 minutos, etapa conhecida como *crescimento*. Devido à alta temperatura, o carbono dissocia-se do hidrogênio, ligando-se ao substrato. Após o tempo estabelecido para o crescimento, o forno é então automaticamente desligado para resfriamento.

É importante mencionar que o crescimento de grafeno sobre cobre é dito auto-limitante. De acordo com nossa experiência, encontramos que estender o crescimento do grafeno por um tempo mais longo não resultou em desordem ou na formação de multicamadas completas de grafeno. Por outro lado, um tempo muito curto leva a um crescimento parcial de grafeno, com a formação de ilhas que dão uma estimativa do tamanho do grão do material. Imagens de SEM

<sup>1</sup>O fluxo de  $H_2$  é também mantido durante o crescimento de grafeno propriamente dito e durante o processo de resfriamento

do grafeno sobre cobre após o crescimento sob diferentes tempos estão mostradas abaixo.

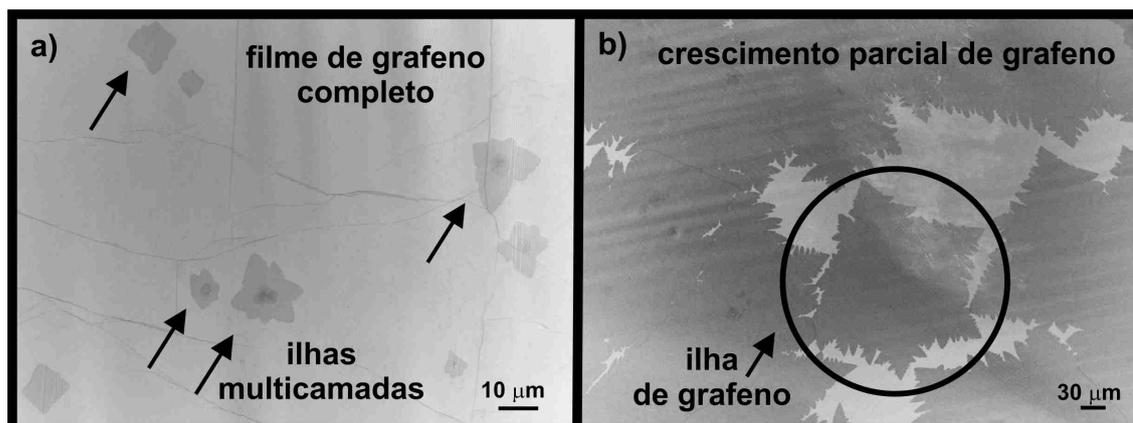


Figura 10.3: Imagens de SEM para filme de grafeno crescido sobre cobre. a) Crescimento de filme completo com algumas ilhas de multicamadas, geralmente bicamadas, indicadas pelas setas. As linhas mais escuras indicam a formação de rugas no filme, também gerando regiões de multicamadas. b) Crescimento parcial de grafeno. As regiões mais claras correspondem ao contraste para o substrato de cobre, enquanto em escuro temos as ilhas de grafeno monocamada.

Para o crescimento completo de grafeno (tempos típicos da ordem de 60 minutos), o aspecto final está indicado na Fig. 10.3 a). O contraste cinza claro remete ao filme de grafeno, enquanto as regiões mais escuras remetem às multicamadas. Usualmente nota-se a presença de ilhas tipicamente de bicamadas. A distância entre esses pontos de nucleação mais escuros é tomada como o parâmetro para se estimar o tamanho do grão do grafeno CVD [136] (que é um filme policristalino, constituído de um mosaico de grãos rotacionados entre si). Para as nossas amostras típicas, o tamanho do grão é de aproximadamente  $50 \mu\text{m}$ . Os estado da arte neste contexto é de grãos que variam entre  $100\text{-}500 \mu\text{m}$ . As linhas mais escuras na figura indicam a formação de rugas no grafeno, resultante da interação com o substrato.

### 10.1.2 Transferência do grafeno para um substrato arbitrário

O fato de o grafeno ser crescido sobre uma folha de cobre bastante fina, faz com que seja possível a corrosão da folha e a posterior transferência do filme para o substrato desejado. O processo é bastante simples e vem sendo utilizado por diversos grupos, salvas as suas respectivas particularidades [14, 165, 169]. A ideia básica está ilustrada na Fig.10.4.

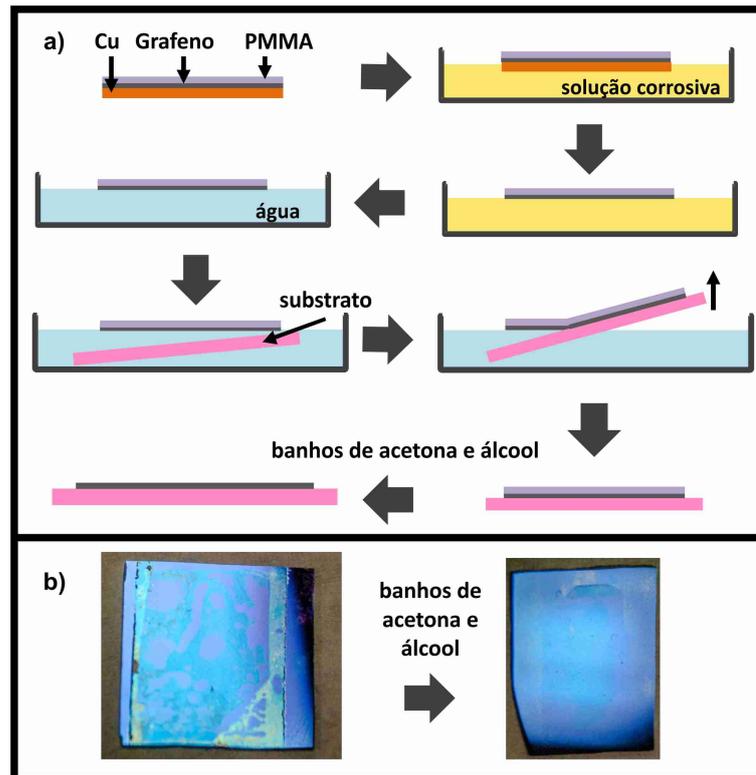


Figura 10.4: Sequência do processo de transferência do grafeno para um substrato particular. a) O grafeno é crescido sobre folhas de cobre. Uma camada de PMMA é depositada sobre o grafeno e em seguida é feita a corrosão da folha de cobre e transferência para o substrato. A dissolução do PMMA é feita em solventes apropriados. b) Imagens óptica de um grafeno CVD sobre  $Si/SiO_2$  (285 nm) antes e após a limpeza final do PMMA pela ação de solventes.

Podemos simplificar a sequência de passos do processo da seguinte maneira:

1. Após o crescimento, corte a folha de cobre (a que foi inserida dentro do envelope) em pedaços do tamanho desejado. Para os experimentos deste capítulo utilizamos retângulos de aproximadamente  $1 \times 2 \text{ cm}^2$ .
2. Deposite por *spin coating* a solução de PMMA (utilizamos o solvente anisol) sobre a folha. O PMMA é o responsável por garantir a estabilidade mecânica ao filme de grafeno, caso contrário seria impraticável a transferência. Ajuste o parâmetro de velocidade de acordo com a espessura desejada. Camadas muito finas de PMMA resultarão em estruturas quebradiças no momento da transferência. Por sua vez, camadas muito grossas de PMMA deixarão muitos resíduos na etapa final do processo. Valores de espessura entre 20 e 50 nm foram considerados ideais.
3. Aqueça a estrutura cobre+grafeno+PMMA a  $170^\circ \text{ C}$  por 10 minutos em uma chapa quente

(*pre-bake*). Este procedimento auxilia na estabilização mecânica da estrutura. Aquecimentos longos ou a maiores temperaturas podem levar a um enrijecimento exagerado do PMMA que dificilmente será removido, o que não é desejado.

4. Elimine o óxido de cobre residual do lado oposto ao PMMA. Isso pode ser feito com uma lixa (método de menor qualidade) ou com um curto plasma de  $O_2$  (método mais indicado  $\sim 15$  s). Corroa a folha de cobre com grafeno e PMMA em uma solução apropriada. Neste trabalho foi utilizado Perclorato de Ferro para tal fim. Após 30 minutos praticamente todo o cobre é eliminado, restando somente a estrutura grafeno + PMMA.

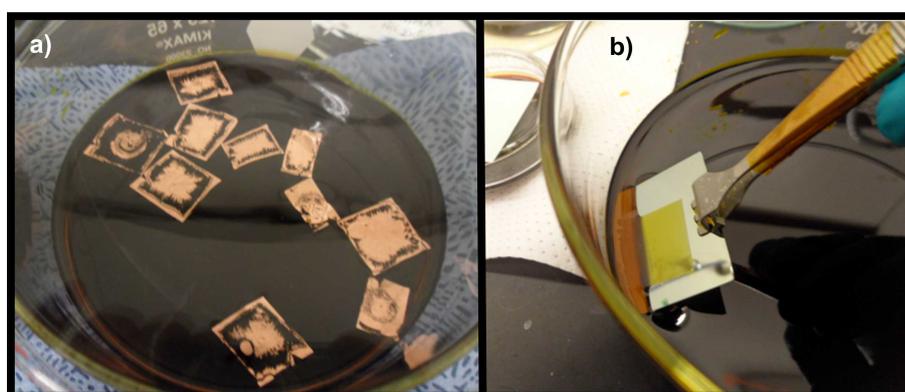


Figura 10.5: a) Processo de corrosão da folha de cobre em solução de perclorato de ferro. b) Uso de um substrato simples de Si para transferência da estrutura de grafeno + PMMA da solução corrosiva para o primeiro banho de água.

5. Com o uso de uma pinça e um substrato inclinado simples (por exemplo Si), "pesque" a estrutura grafeno + PMMA da solução corrosiva e transfira-o rapidamente para um recipiente com bastante água DI. Sucessivos banhos ( $\sim 6$ ) de aproximadamente 30 min/cada em diferentes recipientes com água DI serão suficientes para garantir uma boa limpeza da estrutura flutuante. Esta etapa é fundamental para minimizar o número de partículas trapeadas sob o grafeno.
6. Após o último banho em água DI, "pesque" a membrana já utilizando o substrato final e deixe-a secar. O substrato final a ser utilizado pode já estar padronizado com eletrodos ou não.
7. Verifique se há a necessidade de mais etapas de litografia para definir padrões na estrutura e finalmente utilize algum método para a remoção do PMMA que seja mais adequado à

sua plataforma: uso de solventes e/ou tratamento térmico. O aspecto final do grafeno sobre o substrato está indicado na Fig. 10.4 b)

Dessa forma, a partir de métodos simples, cada substrato poderá conter inúmeros dispositivos de grafeno, sendo possíveis uma produção em série e estudos estatisticamente analisáveis. Exemplo disso foram os estudos desenvolvidos nos capítulos 5 e 6 desta tese.

---

## Apêndice 4 - Litografia óptica

---

### 11.1 Introdução à técnica

Como uma breve introdução, deve-se mencionar que as técnicas de litografia óptica são processos utilizados para remover seletivamente partes de um filme fino de resiste sensível à luz, depositado em um substrato como indicado na Fig. 11.1 a).

O princípio básico consiste no desenvolvimento de máscaras físicas com padrões impressos nas mesmas a partir de *softwares* adequados. Dessa forma, são definidas regiões transparentes e opacas nas máscaras, como indicado na Fig.11.1 b), que permitirão ou não a passagem de luz através delas para o resiste. Assim, é possível criar uma infinidade de padrões e desenhos no filme polimérico utilizando algumas etapas de processamento químico e físico e culminando na produção em massa de dispositivos e *microchips* dos mais simples aos mais sofisticados.

Em uma primeira etapa, os substratos (*chips* ou *wafers*) são limpos para remover partículas assim como traços de impurezas orgânicas e inorgânicas. Em seguida, um filme fino de fotoresiste é depositado na superfície do substrato, geralmente pelo método de *spin-coating*.

Há dois tipos básicos de fotoresiste: positivo e negativo e sua aplicação dependerá da demanda do usuário. Quando o objetivo da impressão é que as regiões transparentes da máscara sejam removidas do filme, deve-se usar um fotoresiste positivo (Fig.11.1-c). Neste caso, a exposição do filme à luz UV muda a estrutura química do material, de modo a fazê-lo solúvel em um removedor específico (geralmente alguma solução básica). O resiste exposto é então lavado pela ação do solvente, deixando janelas expostas da camada inferior (em geral algum óxido ou o substrato de base). Em outras palavras, toda região transparente da máscara representará resiste eliminado no filme, a máscara portanto contém uma cópia exata do padrão que permanecerá no *chip* ou *wafer*.

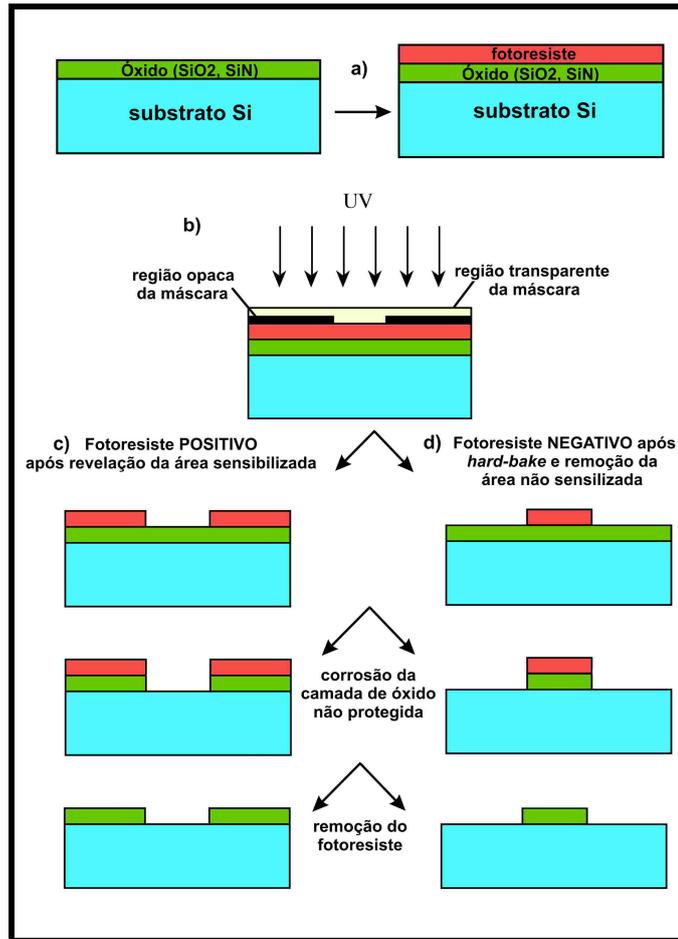


Figura 11.1: Utilização de máscaras físicas para a impressão de padrões em um filme de resiste. Em a) O filme de fotoresiste depositado em um substrato previamente limpo. b) As regiões transparentes da máscara definem as regiões de passagem da luz UV que sensibilizará o filme de resiste. c) Para resistes positivos, as regiões iluminadas se tornam solúveis em solventes específicos. d) Para resistes negativos as regiões iluminadas são polimerizadas, se tornando insolúveis [170].

Fotoresistes negativos se comportam de maneira oposta. A exposição à luz UV faz com que este tipo de resiste seja polimerizado (*cross-link*), tornando difícil sua dissolução após aquecimento (*hard-bake*) [170]. Sendo assim, resistes negativos permanecem na superfície sempre que são expostos à luz e a solução removedora lavará apenas as regiões não expostas (Fig. 11.1-d).

Após a definição de padrões no filme de resiste, diferentes processamentos podem ser realizados nas áreas expostas. Um deles é a deposição de material, como por exemplo filmes finos metálicos. O processo de corrosão (*etching*) da área exposta também é muito utilizado, consistindo por sua vez de remoção de material, como ilustrado na penúltima etapa da Fig. 11.1 c) e d). A etapa final de processamento é a remoção do resiste remanescente na amostra por meio de solução.



---

## BIBLIOGRAFIA

---

- [1] Paul L. McEuen. Small Machines; *Daedalus* **141**, 35-44 (2012).
- [2] <http://www.apple.com/iphone/iphone-4s/specs.html>
- [3] <http://mems.sandia.gov/gallery/images.html>
- [4] <https://sitn.hms.harvard.edu>
- [5] Frank Schwiers. Graphene transistors; *Nature Nanotech.*, **5**, 487 (2010).
- [6] Ashkan Behnam, Austin S. Lyons, Myung-Ho Bae, Edmond K. Chow, *et al.*. Transport in Nanoribbon Interconnects Obtained from Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition; *Nano Lett.* **12**, 4424 (2012).
- [7] <http://www.nano.gatech.edu/news>
- [8] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, *et al.* Roll to roll production of thirty inch graphene films for transparent electrodes; *Nature Nanotech.* **5**, 575 (2010);
- [9] J. Scott Bunch , Scott S. Verbridge , Jonathan S. Alden , Arend M. van der Zande *et al.* Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets; *Nano Lett.* **8**, 2458 (2008).
- [10] De-en Jiang, Valentino R. Cooper and Sheng Dai. Porous Graphene as the Ultimate Membrane for Gas Separation; *Nano Lett.* **9**, 4019 (2009).
- [11] Joshua D. Stoll and Andrei Kolmakov. Electron transparent graphene windows for environmental scanning electron microscopy in liquids and dense gases; *Nanotechnology.* **23**, 505704 (2012).
- [12] Jong Min Yuk, Jungwon Park, Peter Ercius, Kwanpyo Kim *et al.* High-Resolution EM of Colloidal Nanocrystal Growth Using Graphene Liquid Cells; *Science* **336**, 61 (2012).

- [13] Seung Kyu Min, Woo Youn Kim, Yeonchoo Cho and Kwang S. Kim. Fast DNA sequencing with a graphene-based nanochannel device; *Nature Nanotech.* **6**, 162 (2011).
- [14] Arend van der Zande. The structure and mechanics of atomically-thin graphene membranes. Tese de Doutorado, Universidade de Cornell, Ithaca - NY-EUA, (2011).
- [15] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, in Imperial College Press, London, (1998).
- [16] Joseph Scott Bunch. Mechanical and Electrical Properties of Graphene Sheets. Tese de Doutorado, Universidade de Cornell, Ithaca - NY-EUA, (2008).
- [17] A. K. Geim e K. S. Novoselov. The rise of graphene; *Nature Materials*, **6**, 183 (2007).
- [18] R. F. Curl. Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture; *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 691 (1997).
- [19] H. Kroto. Symmetry, space, stars and C60; *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 703 (1997).
- [20] S. Ijima. Helical microtubules of graphitic carbon; *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [21] A.K. Geim and A.H. MacDonald. Graphene: Exploring Carbon Flatland; *Physics Today*, **60**, 35 (2007).
- [22] C. Oshima and A. Nagashima. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces; *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 1 (1997).
- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films; *Science*, **306**, 5696 (2004).
- [24] M. H. D. Guimarães. Aspectos eletrônicos e estruturais do grafeno e derivados: um estudo teórico experimental. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, (2010).
- [25] S.V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin *et al.* Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer; *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 016602 (2008).
- [26] P. R. Wallace. The Band Theory of Graphite; *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [27] <http://www.orgworld.de/>

- [28] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics; Oitava Edição, Capítulo 7.
- [29] T. Ando. Bipolar supercurrent in graphene; NPG Asia Materials, **1**, 17 (2009).
- [30] Eva Y. Andrei, Guohong Li and Xu Du. Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport; Rep. Prog. Phys. **75**, 056501, (2012).
- [31] N. M. R. Peres. Graphene: New physics in two dimensions; Europhysics News, **40**, 17 (2009).
- [32] Andrey K. Geim and Allan H. MacDonald. Graphene: Exploring Carbon Flatland; Phys. Today, **60**, 35 (2007).
- [33] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim. The electronic properties of graphene; Rev. Mod. Phys., **81**, 109 (2009).
- [34] L.M. Malard. Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions, PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, (2009).
- [35] S. N. Sze and K. K. NG. Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, 3rd edition (2009).
- [36] Alisson R. Cadore. Influência de impurezas ionizadas e moléculas adsorvidas no mecanismo de transporte elétrico em grafeno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, (2013).
- [37] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene; Solid State Commun., **146**, 351 (2008).
- [38] Pierre L. Levesque, Shadi S. Sabri, Carla M. Aguirre, Jonathan Guillemette *et al.* Probing Charge Transfer at Surfaces Using Graphene Transistors; Nano Lett., **11**, 137 (2011).
- [39] Jihye Shim, Chun Hung Lui, Taeg Yeoung, Young-Jun Yu *et al.* Water-Gated Charge Doping of Graphene Induced by Mica Substrates; Nano Lett., **12**, 648 (2012).
- [40] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene; Nature **438**, 197 (2005).

- [41] M. I. Katsnelson. Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene; arXiv:cond-mat/0512337v3 [cond-mat.mes-hall] (2006).
- [42] N. M. R. Peres. Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction; *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 2673 (2010).
- [43] Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao *et al.* Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene; *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 246803 (2007).
- [44] S. Cho and M. S. Fuhrer. Charge transport and inhomogeneity near the minimum conductivity point in graphene; *Phys. Rev. B.*, **77**, 081402 (2008).
- [45] Alexander S. Mayorov, Daniel C. Elias, Ivan S. Mukhin, Sergey V. Morozov *et al.* How Close Can One Approach the Dirac Point in Graphene Experimentally; *Nano Lett.*, **12**, 4629 (2012).
- [46] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann *et al.* Observation of electron–hole puddles in graphene using a scanning single–electron transistor; *Nature Phys.*, **4**, 144 (2008).
- [47] Jiamin Xue, Javier Sanchez-Yamagishi, Danny Bulmash, Philippe Jacquod *et al.* Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra–flat graphene on hexagonal boron nitride; *Nature Mat.*, **10**, 282 (2011).
- [48] Yuanbo Zhang, Victor W. Brar, Caglar Girit, Alex Zettl and Michael F. Crommie. Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene; *Nature Phys.*, **5**, 722 (2009).
- [49] M. J. Allen, V. C. Tung and R. B. Kaner. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene; *Chem. Rev.*, **110**, 132 (2010).
- [50] Jinwoong Park. Electron Transport in Single Molecule Transistors. Tese de Doutorado, Universidade da Califórnia, Berkeley - CA-EUA, (2003).
- [51] Xiaolin Li, Xinran Wang, Li Zhang, Sangwon Lee and Hongjie Dai. Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductor; *Science*, **319**, 1229 (2008).
- [52] Melinda Y. Han, Juliana C. Brant and Philip Kim. Electron Transport in Disordered Graphene Nanoribbons; *Phys. Rev. Lett.* **104**, 056801 (2010).

- [53] Melinda Y. Han, Barbaros Ozyilmaz, Yuanbo Zhang and Philip Kim. Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons; *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
- [54] Muge Acik and Yves J. Chabal. Nature of Graphene Edges: A Review; *JJAP* **50**, 070101 (2011);
- [55] Xiaoting Jia, Jessica Campos-Delgado, Mauricio Terrones, Vincent Meunier and Mildred S. Dresselhaus, Graphene edges: a review of their fabrication and characterization; *Nanoscale*, **3**, 86 (2011).
- [56] Xiaoting Jia, Mario Hofmann, Mildred S. Dresselhaus *et al.* Zigzag and Armchair Edges in Graphitic Nanoribbons; *Science*, **323**, 1701 (2009).
- [57] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie, Energy Gaps in Graphene Nanoribbons; *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
- [58] A. Cresti, N. Nemeç, B. Biel, G. Niebler *et al.* Charge Transport in Disordered Graphene-Based Low Dimensional Materials; *Nano Res.* **1**, 361 (2008).
- [59] Luciana V. Cambraia. Cortes Cristalográficos em Grafeno Catalisado por Nanopartículas Termicamente Ativadas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, (2013).
- [60] Pinshane Y. Huang , Jannik C. Meyer and David A. Muller. From atoms to grains: Transmission electron microscopy of graphene; *MRS Bulletin.* **37**, 1214 (2012).
- [61] Michael Thomas Woodside. Scanned Probe Microscopy of the Electronic Properties of Low-Dimensional Systems. Tese de Doutorado, Universidade da Califórnia, Berkeley - NY-EUA, (1995).
- [62] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie, Energy Gaps in Graphene Nanoribbons; *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
- [63] Jasprit Singh. Electronic and Optoelectronic Properties of semiconductor Structures, Cambridge University Press (2003).
- [64] T. Stauber, N. M. R. Peres and F. Guinea. Electronic transport in graphene: A semiclassical approach including midgap states; *Phys. Rev. B*, **76**, 205423 (2007).

- [65] T. Ando. Screening Effect and Impurity Scattering in monolayer Graphene; J. Phys. Soc. Jpn, **75**, 074716 (2006).
- [66] K. Nomura and A. H. MacDonald. Quantum Transport of Massless Dirac Fermions; Phys. Rev. Lett., **98**, 076602 (2007).
- [67] E. H. Hwang, S. Adam and S. Das Sarma. Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers; Phys. Rev. Lett., **98**, 186806 (2007).
- [68] S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski and S. Das Sarma. A self-consistent theory for graphene transport; PNAS, **104**, 18392 (2007).
- [69] S. Adam and S. Das Sarma. Boltzmann transport and residual conductivity in bilayer graphene Shaffique Adam; Phys. Rev. B., **77**, 115436 (2008).
- [70] J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer *et al.* Charged-impurity scattering in graphene; Nature, **4**, 377 (2008).
- [71] S. Xiao, J-H. Chen, S. Adam, E. D. Williams *et al.* Charged impurity scattering in bilayer graphene; Phys. Rev. B., **82**, 041406 (2010).
- [72] M. I. Katsnelson e A. K. Geim. Electron scattering on microscopic corrugations in graphene; Phil. Trans. R. Soc. A, **366**, 195 (2008).
- [73] T. O. Wehling, S. Yuan, A. I. Lichtenstein, A. K. Geim and M. I. Katsnelson. Resonant Scattering by Realistic Impurities in Graphene; Phys. Rev. Lett., **105**, 056802 (2010).
- [74] Ive Silvestre, Evandro A. de Moraes, Angelica O. Melo, Leonardo C. Campos, Alem-Mar B. Goncalves, Alisson R. Cadore, Andre S. Ferlauto, Helio Chacham, Mario S. C. Mazzoni and Rodrigo G. Lacerda. Asymmetric Effect of Oxygen Adsorption on Electron and Hole Mobilities in Bilayer Graphene: Long- and Short-Range Scattering Mechanisms; ACS Nano., **7**, 6597 (2013).
- [75] A. Ferreira, J. Viana-Gomes, J. Nilsson, E. R. Mucciolo *et al.* Unified description of the dc conductivity of monolayer and bilayer graphene at finite densities based on resonant scatters; Phys. Rev. B, **83**, 165402 (2011).

- [76] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami and M. S. Fuhrer. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on  $SiO_2$ ; *Nature Nanotech.*, **3**, 206 (2008).
- [77] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer, and P. Kim. Temperature dependent transport in suspended graphene; *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 096802 (2008).
- [78] H. Ochoa, Eduardo V. Castro, M. I. Katsnelson and F. Guinea. Temperature dependent resistivity in bilayer graphene due to flexural phonons; <http://arxiv.org/pdf/1102.0807.pdf>
- [79] M. J. Allen, V. C. Tung and R. B. Kaner. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene; *Chem. Rev.*, **110**, 132 (2010).
- [80] A.C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects; *Solid State Commun.*, **143**, 47 (2007).
- [81] Hugo E. Romero, Ning Shen, Prasoon Joshi, Humberto R. Gutierrez, Srinivas A. Tadigadapa, Jorge O. Sofo and Peter C. Eklund. n-Type Behavior of Graphene Supported on Si/SiO<sub>2</sub> Substrates; *ACS Nano* **2**, 2037 (2008).
- [82] Yoshiaki Sato , Kazuyuki Takai and Toshiaki Enoki. Electrically controlled adsorption of oxygen in bilayer graphene devices; *Nano Lett.*, **11**, 3468 (2011).
- [83] Yinxiao Yang and Raghu Murali. Binding mechanisms of molecular oxygen and moisture to graphene; *App. Phys. Lett.*, **98**, 093116 (2011).
- [84] Hendrik Ulbricht, Gunnar Moos and Tobias Hertel. Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite; *Phys. Rev. B*, **66**, 075404 (2002).
- [85] Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, *et al.*. Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene; *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 246803 (2007).
- [86] Damon B. Farmer, Roksana Golizadeh-Mojarad, Vasili Perebeinos, Yu-Ming Lin, *et al.*. Chemical Doping and Electron-Hole Conduction Asymmetry in Graphene Devices; *Nano Lett.*, **9**, 388 (2009).
- [87] Sunmin Ryu, Li Liu, Stephane Berciaud, Young-Jun Yu *et al.*. Atmospheric Oxygen Binding and Hole Doping in Deformed Graphene on a  $SiO_2$  Substrate; *Nano Lett.*, **10**, 4944 (2010).

- [88] N. Shamir, J. G. Mihaychuk, H. M. van Driel and H. J. Kreuzer. Universal mechanism for gas adsorption and electron trapping on oxidized silicon; *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 359 (1999).
- [89] E. H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma. Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules; *Phys. Rev. B.*, **76**, 195421 (2007).
- [90] Wenjing Zhang and Lain-Jong Li. The screening of charged impurities in bilayer graphene; *New Journal of Phys.*, **12**, 103037 (2010).
- [91] Z. H. Ni, L. A. Ponomarenko, R. R. Nair, R. Yang, *et al.* On resonant scatterers as a factor limiting carrier mobility in graphene; *Nano Lett.*, **10**, 3868 (2010).
- [92] Aires Ferreira, J. Viana Gomes, Johan Nilsson, E. R. Mucciolo, *et al.* Unified description of the dc conductivity of monolayer and bilayer graphene at finite densities based on resonant scatterers; *Phys. Rev. B* **83**, 165402 (2011).
- [93] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist. Van der Waals Density Functional for General Geometries; *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 246401 (2004).
- [94] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard and D. C. Langreth . Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond; *Phys. Rev. B.*, **76**, 125112 (2007).
- [95] Guillermo Roman-Perez and Jose M. Soler . Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes; *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 096102 (2009).
- [96] Shaffique Adam and S. Das Sarma. Boltzmann transport and residual conductivity in bilayer graphene; *Phys. Rev. B* **77**, 115436 (2008).
- [97] Shudong Xiao, Jian-Hao Chen, Shaffique Adam, Ellen D. Williams and Michael S. Fuhrer. Charged impurity scattering in bilayer graphene; *Phys. Rev. B* **82**, 041406 (2010).
- [98] Alisson R. Cadore. Influência de Impurezas Ionizadas e Moléculas Adsorvidas no Mecanismo de Transporte Elétrico de Grafeno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, (2013).

- [99] A.Tomita and Y.Tamai. An optical microscopic study on the catalytic hydrogenation of graphite; The J. of Phys. Chem. **78**, 2254 (1974).
- [100] P.J.Goethel and R.T. Yang. Platinum-catalyzed hydrogenation of graphite: mechanism studied by the rate of monolayer channeling; J. of Catalysis, **101**, 342 (1986).
- [101] L. C. Campos, V. R. Manfrinato, J. D. Sanchez-Yamagishi, J. Kong and P. Jarillo-Herrero. Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene; Nano Lett., **9**, 2600 (2009).
- [102] L. C. Campos. Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: fabricação, estrutura e propriedades de transporte optoeletrônico. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, (2010).
- [103] Eryza G. Castro, Rodrigo V. Salvatierra, Wido H. Schreiner, Marcela M. Oliveira and Aldo J. G. Zarbin. Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties; Chem. Mater., **2**, 360 (2010)
- [104] Hiroaki Okamoto. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys; ASM International, (2000).
- [105] S. Terry, C. W. Keep and M. Wells. Studies of the nickel-catalyzed hydronization of graphite; J. of Catalysis **108**, 356 (1980).
- [106] R.T.K.Baker and E.G.Derouane. Further studies of nickel/graphite- hydrogen reaction; J. of Catalysis, (1982).
- [107] P.J.Goethel and R.T. Yang. Mechanism of graphite hydrogenation catalyzed by nickel; J. of Catalysis, **108**, 356 (1987).
- [108] Lijie Ci, Zhiping Xu, Lili Wang, Wei Gao *et al.* Controlled nanocutting of graphene; Nano Research, **1**, 116 (2008).
- [109] A. Bachmatiuk, F. Schaffel, J. H. Warner *et al.* Shedding light on the crystallographic etching of multilayer-graphene at the atomic scale; Nano Research (2009).

- [110] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov and J. Keinonen. Cutting and controlled modification of graphene with ion beams; *Nano Lett.* **22**, 175306 (2011).
- [111] B. S. Archanjo, A. P. M. Barboza, B. R. A. Neves, L. M. Malard, *et al.* The use of a Ga focused ion beam to modify graphene for device applications; *Nanotechnology* **23**, 255305 (2012).
- [112] Li Liu, Sunmin Ryu, Michelle R. Tomasik, Elena Stolyarova *et al.* Graphene Oxidation: Thickness-Dependent Etching and Strong Chemical Doping; *Nano Lett.* **8**, 1965 (2008).
- [113] H. Liu, S. Ryu, Z. Chen, M. L. Steigerwald, *et al.* Photochemical Reactivity of Graphene; *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17099 (2009).
- [114] G. Ahn, H. Ri Kim, T. Yeoung Ko, K. Choi, *et al.* Optical Probing of the Electronic Interaction between Graphene and Hexagonal Boron Nitride; *Carbon Letters* **13**, 34 (2012).
- [115] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, *et al.* Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane; *Science* **323**, 610 (2009).
- [116] Marc Currie, Joshua D. Caldwell, Francisco J. Bezares, Jeremy Robinson, Travis Anderson *et al.* Quantifying pulsed laser induced damage to graphene; *Appl. Phys. Lett.* **99**, 211909 (2011).
- [117] S. Dhar, A. Roy Barman, G. X. Ni, X. Wang, X. F. Xu *et al.* A new route to graphene layers by selective laser ablation; *AIP Advances* **1**, 022109 (2011).
- [118] G. Kalita, L. Qib, Y. Nambab, K. Wakita *et al.* Femtosecond laser induced micropatterning of graphene film; *Mater. Lett.* **65**, 1569 (2011).
- [119] Denis A. Areshkin, Daniel Gunlycke and Carter T. White. Ballistic Transport in Graphene Nanostrips in the Presence of Disorder: Importance of Edge Effects; *Nano Lett.* **7**, 204 (2007).
- [120] Barbaros Ozyilmaz, Pablo Jarillo-Herrero, Dmitri Efetov and Philip Kim. Electronic transport in locally gated graphene nanoconstrictions; *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192107 (2007).
- [121] R. Murali, Y. Yang, K. Brenner, T. Beck *et al.* Breakdown current density of graphene nanoribbons; *Nano Lett.* **12**, 4424 (2012).

- [122] Seung Kyu Min, Woo Youn Kim, Yeonchoo Cho and Kwang S. Kim. Fast DNA sequencing with a graphene-based nanochannel device ; Nature Nanotech. **6**, 162 (2011).
- [123] A. Cresti, M. M. Fogler, F. Guinea, A. H. Castro Neto and S. Roche. Quenching of the quantum Hall effect in graphene with scrolled edges; Phys. Rev. Lett. **108**, 166602 (2012).
- [124] L. Liu, Y. Zhang, W. Wang, C. Gu, X. Bai *et al.* Nanosphere Lithography for the Fabrication of Ultranarrow Graphene Nanoribbons and On-Chip Bandgap Tuning of Graphene ;Adv. Mater. **23**, 1246 (2011).
- [125] Ye Lu, B. Goldsmith, D. R. Strachan, J. Hsien Lim *et al.* High On/Off-Ratio Graphene Nanoconstriction Field-Effect Transistor; Small **6**, 2748 (2010).
- [126] S.-F. Shi, Xiaodong Xu, D. C. Ralph and P. L. McEuen. Plasmon Resonance in Individual Nanogap Electrodes Studied Using Graphene Nanoconstrictions as Photodetectors; Nano Lett. **11**, 1814 (2011).
- [127] A. Barreiro *et al.*, Nano Lett. **12**, 1873 (2012).
- [128] Michael D. Fischbein and Marija Drndić, Electron beam nanosculping of suspended graphene sheets; Appl. Phys. Lett. **93**, 113107 (2008).
- [129] Felix Böörnert, *et al.*, ACS Nano **6**, 110327 (2012).
- [130] [www.koheras.com](http://www.koheras.com)
- [131] Ya-Qiong Xu, Arthur Barnard and P. L. McEuen. Bending and Twisting of Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution; Nano Lett. **9**, 299 (2009).
- [132] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari. Graphene photonics and optoelectronics; Nature Photonics **4**, 611 (2010).
- [133] Lisa Larrimore Ouellete. Chemical and Biological Sensing with Carbon Nanotubes in Solution. Tese de Doutorado, Universidade de Cornell, Ithaca - NY-EUA, (2008).
- [134] V. Sazonova. A Tunable Carbon Nanotube Resonator. Tese de Doutorado, Universidade de Cornell, Ithaca - NY-EUA, (2006).

- [135] Jae-Hyuck Yoo, Jung Bin In, Jong Bok Park, Hojeong Jeon, and Costas P. Grigoropoulos. Graphene folds by femtosecond laser ablation; *Appl. Phys. Lett.* **100**, 233124 (2012).
- [136] Pinshane Y. Huang, Carlos S. Ruiz-Vargas, Arend M. van der Zande *et al.*. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts; *Nature* **469** (18), 389 (2011).
- [137] Kwanpyo Kim, Vasilii I. Artyukhov, William Regan, A. Zettl *et al.*. Ripping Graphene: Preferred Directions; *Nano Lett.* **12**, 293 (2012).
- [138] Ferry Prins, Amelia Barreiro, Justus W. Ruitenbergh, Johannes S. Seldenthuis *et al.*. Room-Temperature Gating of Molecular Junctions Using Few-Layer Graphene Nanogap Electrodes; *Nano Lett.* **11**, 4607 (2011).
- [139] John G. Simmons. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film; *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [140] S. Rosenblatt, Y. Yaish, J. Park, J. Gore, V. Sazonova and P. L. McEuen. High Performance Electrolyte Gated Carbon Nanotube Transistors; *Nano Lett.* **2**, 869 (2002).
- [141] M. Kruger, M. R. Buitelaar, T. Nussbaumer, C. Schonenberger and L. Forro. Electrochemical carbon nanotube field-effect transistor; *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1291 (2001).
- [142] W. Li, C. Tan, M. A. Lowe, H. D. Abruna and D. C. Ralph. Electrochemistry of Individual Monolayer Graphene Sheets; *ACS Nano* **5**, 2264 (2011).
- [143] F. Chen, Q. Qing, J. Xia, J. Li and N. Tao. Electrochemical Gate-Controlled Charge Transport in Graphene in Ionic Liquid and Aqueous Solution; *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9908 (2009).
- [144] W. Li, C. Tan, M. A. Lowe, H. D. Abruña and Daniel C. Ralph. Electrochemistry of Individual Monolayer Graphene Sheets; *ACS Nano* **5**, 2264 (2011).
- [145] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, New York, NY, second edition, (2001).
- [146] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, James Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene; *Science* **321**, 385 (2008).

- [147] Arend M. van der Zande, Robert A. Barton, Jonathan S. Alden, Carlos S. Ruiz-Vargas *et al.* Large-scale arrays of single-layer graphene resonators; *Nano Lett.* **10**, 4869 (2010).
- [148] R. A. Barton, I. R. Storch, V. P. Adiga, R. Sakakibara *et al.* Photothermal Self-Oscillation and Laser Cooling of Graphene Optomechanical Systems; *Nano Lett.* **12**, 4691 (2012).
- [149] S. Cranford, D. Sen and M. J. Buehler. Meso origami: Folding multilayer graphene sheets; *App. Phys. Lett.* **95**, 123121 (2009).
- [150] T. W. Ebbesen, H. Hiura. Graphene in 3 dimensions: Towards graphite origami; *Adv. Mat.* **7**, 582 (1995).
- [151] A. Cerf, T. Alava, R. A. Barton and H. G. Craighead. Transfer-Printing of Single DNA Molecule Arrays on Graphene for High-Resolution Electron Imaging and Analysis; *Nano Lett.* **11**, 4232 (2011).
- [152] J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim *et al.* High-Resolution EM of Colloidal Nanocrystal Growth Using Graphene Liquid Cells; *Science* **336**, 61 (2012).
- [153] Youngbin Lee, Sukang Bae, Houk Jang, Sukjae Jang *et al.* Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films; *Nano Lett.* **10**, 490 (2010).
- [154] Kenneth E. Bean. Anisotropic Etching of Silicon; *IEEE Transactions on Electron Devices*, **25**, 1185 (1978).
- [155] J.S. Bunch and M.L.Dunn. Adhesion mechanics of graphene membranes; *Solid State Communications*, **152**, 1359 (2012).
- [156] Carlos S. Ruiz-Vargas, Houlong L. Zhuang, Pinshane Y. Huang, Arend M. van der Zande *et al.* Softened Elastic Response and Unzipping in Chemical Vapor Deposition Graphene Membranes; *Nano Lett.*, **11**, 2259 (2011).
- [157] Zhiting Li, Yongjin Wang, Andrew Kozbial, Ganesh Shenoy *et al.* Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite; *Nature Mat.*; **12**, 925 (2013).
- [158] Neil W. Ashcroft and N. David Mermim. *Solid State Physics*, Brooks/Cole/John Wiley and Sons (1976);

- [159] Wikimedia Commons - Drude Model
- [160] Mariana de Castro Prado. Utilização de Ácidos Fosfônicos para Decoração e Crescimento de Nanoestruturas. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, (2013).
- [161] Michael Thomas Woodside. Scanned Probe Microscopy of the Electronic Properties of Low-Dimensional Systems. Tese de Doutorado, Universidade da Califórnia, Berkeley - CA-EUA, (2001)
- [162] Notas de aula do curso Microscopia de Varredura por Sonda, elaboradas pelo Prof. Bernardo Neves (UFMG).
- [163] V. L. Mironov. Fundamentals of Scanning Probe Microscopy, (2004).
- [164] I. Forbeaux, J. M. Themlin and J. M. Debever. Heteroepitaxial graphite on HSiC: Interface formation through conduction-band electronic structure; Phys. Rev. B **58**, 16396 (1998).
- [165] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim *et al.* Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils; Science **324**, 1312 (2009).
- [166] Youngbin Lee, Sukang Bae, Houk Jang, Sukjae Jang *et al.* Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films; Nano Lett. **10**, 490 (2010).
- [167] Rebecca S. Edwards and Karl S. Coleman. Graphene Film Growth on Polycrystalline Metals; Acc. Chem. Res. **46**, 23 (2013).
- [168] Welyson Tiano Santos. Cortes Cristalográficos em Grafeno Catalisado por Nanopartículas Termicamente Ativadas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, (2013).
- [169] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes; Nature, **457**, 706 (2009).
- [170] Site: [www.site.com.br](http://www.site.com.br).