

ALISSON RONIERI CADORE

**INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS IONIZADAS E MOLÉCULAS
ADSORVIDAS NO MECANISMO DE TRANSPORTE
ELÉTRICO DE GRAFENO**

BELO HORIZONTE – MINAS GERAIS

Julho, 2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS IONIZADAS E MOLÉCULAS
ADSORVIDAS NO MECANISMO DE TRANSPORTE
ELÉTRICO DE GRAFENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como exigência parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda

BELO HORIZONTE – MINAS GERAIS

Julho, 2013

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

Theodore Roosevelt

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Aloísio e Cleusa, pela educação, por toda a dedicação, apoio incondicional, por me ensinar a ser forte e ir atrás dos meus objetivos e, em hipótese alguma, desviar do meu caminho e sonhos. Não esquecendo também do meu irmão Alan, e outras pessoas maravilhosas que entraram na minha vida ao decorrer do tempo, Carmen e Milton, que sempre estiveram por perto, e da sua maneira, estiveram me apoiando e suportando neste lugar tão longe de casa.

Entretanto, durante esse tempo que estive em Belo Horizonte, muitos são aqueles que merecem ser lembrados e terão sempre a minha gratidão. Estes recebem o meu agradecimento, tanto pelo apoio em meu trabalho, quanto para o meu crescimento como pessoa/pesquisador. Mas antes de qualquer coisa, foram capazes de abrirem suas casas e muitas vezes suas vidas para aceitarem esta pessoa desconhecida. Algo que possibilitou que o tempo longe da minha família e amigos não fizesse mais diferença. Pois foi através delas que consegui saltar os obstáculos impostos e estar aqui hoje.

Gostaria de agradecer, em especial, ao professor Rodrigo, por ter dado uma palestra na escola de inverno que mudou a minha vida. Sem contar o que fato de abrir as portas do seu laboratório e me aceitar durante o estágio curricular. Além disso, por ter sempre me incentivado a seguir em frente e buscar o novo. Não esquecendo da enormidade de conselhos amigos e sinceros. Agradeço por ter sido o meu orientador e amigo durante essa caminhada.

Tenho muito agradecer a uma pessoa em especial, Ingrid, ela foi a responsável por me fazer passar na prova de seleção do mestrado. Foi através da sua ajuda, companheirismo e de horas de estudo que consegui crescer, aprender e passar em uma das etapas mais importantes da minha vida. Graças a ela, estou aqui. Além de ter sido uma amiga nesta época, hoje é a pessoa que me suporta, apoia e cobra para que eu de sempre o melhor de mim, além de me colocar no lugar quando eu dou umas “piradas” com o trabalho e tudo mais (ahuahau). Valeu por tudo!!!!

Agradeço aos amigos e colegas de laboratório: Evandro, Além-Mar, Welyson, Gustavo, Grasião, Ive, Luciana, Sérgio... Enfim, a todos aqueles que de alguma

forma contribuíram para que este trabalho tenha dado certo. Lembro também dos amigos no qual ganhei durante estes dois anos. Amigos dos inúmeros churrascos e bebedeiras: Luis, Abrahan, Hakob, Suren, Tassius, Davi e muitos outros. Graças a eles todo o final de semana era único. Com a estes, criei uma nova família em BH!

Por fim, agradeço também aos órgãos financiadores: CNPq, Capes, Fapemig, além do Programa de Pós-Graduação em Física da UFMG. Que permitiram que esse trabalho fosse concretizado.

A todos o meu muito obrigado!

RESUMO

A descoberta do grafeno e dos métodos de obtê-lo de maneira isolada, impulsionaram o desenvolvimento de uma nova classe de dispositivos nanoeletrônicos com base em suas propriedades físicas e elétricas. Tão logo, foi observado que suas propriedades eletrônicas são fortemente sensíveis ao ambiente, e também por moléculas adsorvidas em sua superfície. Neste contexto, estudos sobre a interação entre o hidrogênio (H_2) e dispositivos de grafeno tornaram-se particularmente importantes devido à possibilidade de utilizar o grafeno como um material de armazenamento de hidrogênio, além de uma nova classe de dispositivos para sensoriamento gasoso.

Neste trabalho, as propriedades eletrônicas de uma monocamada de grafeno foram investigadas (*in situ*) sob a exposição de hidrogênio molecular. Estudamos as curvas de condutividade em função da tensão de porta dos dispositivos de grafeno em diferentes temperaturas. Experimentos durante a adsorção e dessorção de H_2 em diferentes condições de concentração de hidrogênio e temperaturas foram realizadas.

A mobilidade de efeito de campo para o grafeno mostrou ser altamente sensível à exposição de H_2 , demonstrando seu efeito direto nos mecanismos de espalhamento de carga do grafeno. Além disso, é evidenciado que o H_2 ao se infiltrar entre a folha de grafeno e o SiO_2 se comporta como um centro espalhador de curto alcance, que causa um efeito assimétrico na mobilidade de buracos e elétrons diante a interação. Mais que isso, mostramos que todo o processo apresentou ser totalmente reversíveis e ocorre em todas as temperaturas analisadas.

Em resumo, este trabalho mostra uma forma reprodutiva de alteração das propriedades eletrônicas intrínsecas de dispositivos de grafeno por meio de adsorção de moléculas de hidrogênio. Concluimos também que as mudanças observadas são devidas ao processo de interação gasosa e, com isso, demonstramos a capacidade de usar tais sistemas como sensores gasosos ou para estocagem de hidrogênio.

ABSTRACT

The discovery of graphene and methods to isolate it raised the prospect of a new class of nanoelectronic devices based on its physical and electrical properties. Soon enough it was discovered that its electronic properties are strongly sensitive to the environment and also by molecules assembled on its surface. In this context, studies regarding the interaction between hydrogen (H_2) and graphene devices have become particularly important due to the possibility of using graphene as a hydrogen storage material, besides a new type of gas sensor devices.

In this work, the electronic properties of monolayer graphene have been investigated (*in situ*) under the exposure of molecular hydrogen. We have measured the conductivity versus gate voltage of graphene devices at different temperatures. Experiments during H_2 adsorption and desorption at different conditions of hydrogen concentration and temperature were performed.

The field-effect transistor mobility of graphene is shown to be highly sensitive to H_2 exposure, demonstrating its direct effect on graphene charge scattering mechanisms. Furthermore, it is shown that the H_2 infiltrates between the graphene sheet and SiO_2 behaves as short-range scattering centers that cause an asymmetric effect in the hole and electron mobilities under hydrogen interaction. More than that, we show that the whole process is fully reversible and happens in all temperatures analyzed.

In summary, this work shows a reproducible form of modification of intrinsic electronic properties of graphene devices through adsorption of hydrogen molecules. We also conclude that the changes observed are due to gas interaction process and, thus, demonstrate the ability to use systems such as sensors or gaseous hydrogen storage.

SUMÁRIO

| | |
|---|------------|
| RESUMO | VI |
| ABSTRACT | VII |
| 1 – INTRODUÇÃO | 10 |
| 1.1 - GRAFENO | 10 |
| 1.2 – ESPALHAMENTO ELETRÔNICO DE CARGAS EM GRAFENO | 11 |
| REFERÊNCIAS | 16 |
| 2 – GRAFENO | 17 |
| 2.1 – TÉCNICAS DE PRODUÇÃO | 18 |
| 2.1.1 – MICROESFOLIAÇÃO MECÂNICA | 18 |
| 2.1.2 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR (CVD) | 19 |
| 2.1.3 – SUBLIMAÇÃO DE CARBETOS | 21 |
| 2.1.4 – ESFOLIAÇÃO QUÍMICA | 21 |
| 2.2 – ESTRUTURA CRISTALINA E ELETRÔNICA DO GRAFENO | 24 |
| 2.2.1 – ESTRUTURA CRISTALINA | 24 |
| 2.2.2 – ESTRUTURA ELETRÔNICA | 25 |
| 2.3 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO GRAFENO | 27 |
| 2.3.1 – MEDIDAS DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO E EFEITO AMBIPOLAR | 28 |
| 2.3.2 – MOBILIDADE ELETRÔNICA | 30 |
| 2.3.3 – MÍNIMO DE CONDUTIVIDADE | 31 |
| 2.4 – ASPECTOS IMPORTANTES SOBRE A FÍSICA DO GRAFENO | 34 |
| REFERÊNCIAS | 37 |
| 3 – TEORIA DE TRANSPORTE ELÉTRICO E ESPALHAMENTO DE CARGA EM GRAFENO | 38 |
| 3.1 – INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NO TRANSPORTE ELÉTRICO | 38 |
| 3.2 – DISPOSITIVOS DE BAIXA DESORDEM | 41 |
| 3.2 – TRANSPORTE DIFUSIVO EM GRAFENO | 42 |
| 3.2.1 – TEORIA DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN | 43 |
| 3.3 – MECANISMOS DE ESPALHAMENTO | 46 |
| 3.3.1 – ESPALHAMENTO DE LONGO ALCANCE | 47 |
| 3.3.2 – ESPALHAMENTO DE CURTO ALCANCE | 50 |
| 3.3.3 – ESPALHAMENTO POR FÔNONS | 51 |
| REFERÊNCIAS | 53 |
| 4 – PARTE EXPERIMENTAL | 55 |
| 4.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 55 |
| 4.2 – FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS | 58 |
| 4.2.1 – DISPOSITIVOS DE GRAFENO EM SiO ₂ | 58 |
| 4.2.2 – CORROSÃO ÚMIDA VIA SOLUÇÃO DE ÁCIDO FLUORÍDRICO (BOE) | 60 |
| 4.2.3 – DISPOSITIVOS DE GRAFENO SUSPENSO | 63 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3 – SISTEMA EM ATMOSFERA CONTROLADA | 64 |
| REFERÊNCIAS | 67 |
| 5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 68 |
| 5.1 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA | 68 |
| 5.2 – DOPAGEM INTRÍNSECA E MOBILIDADE DOS DISPOSITIVOS DE GRAFENO | 70 |
| 5.3 – EXPOSIÇÃO EM ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO | 74 |
| 5.3 – ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO | 86 |
| REFERÊNCIAS | 91 |
| 6 – CONCLUSÕES | 92 |
| REFERÊNCIAS | 94 |

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - GRAFENO

Entramos na segunda década do século XXI, onde se reforça o surgimento de um campo de pesquisa de grande extensão e aplicabilidade: a nanotecnologia, que será responsável por uma nova revolução científico-tecnológica, gerando uma completa mudança nas relações entre homem e natureza. Há uma grande perspectiva de criação de novos produtos e processos, com aplicações em diversos campos e capazes de incrementar significativamente o bem-estar e a qualidade de vida das pessoas. Exemplos disto podem ser visto através do uso de nanopartículas em cosméticos e a incorporação de nanomateriais, como os nanotubos de carbono, na obtenção de produtos nanoestruturados [1,2].

Neste contexto, o grafeno [3] ocupa uma posição privilegiada no desenvolvimento de novos dispositivos e processos, encontrando aplicações que vão desde a eletrônica até a biotecnologia e farmácia [4], como visualizada na Figura 1.1. O grande interesse em seu estudo se deve, sobre tudo, às suas propriedades mecânicas e eletrônicas, além de ser este um dos poucos materiais bidimensionais obtidos experimentalmente [5].

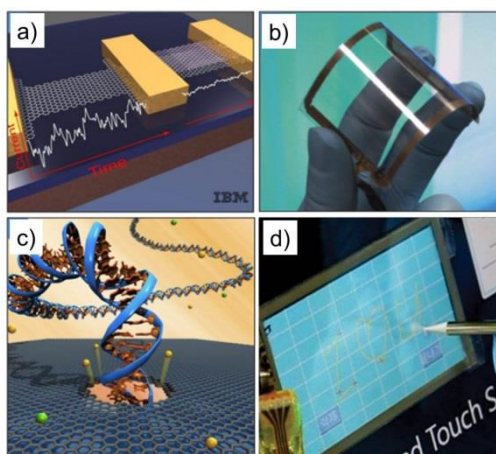


Figura 1.1: a) Monocamada e bicamada em transistores de grafeno; b) Grafeno em substrato plástico; c) Passagem do DNA através de um nanoporo em membranas de grafeno; d) Telas *Touch Screen* produzidas pela SAMSUNG. Adaptada de [6].

Por muitos anos, pesquisadores obtiveram apenas materiais tridimensionais (grafite e diamante), em uma dimensão (nanotubos) e zero-dimensional (fulerenos), o que poderia significar que materiais bidimensionais não seriam estáveis e logo, não

seria possível a sua observação. A maioria da comunidade, até então, acreditava ser impossível de ser feito o isolamento de um monocamada de qualquer material 2D [7,8]. Porém, em 2004, Geim, Novoselov e colaboradores, isolaram com sucesso pela primeira vez o grafeno, uma folha de espessura atômica composta apenas por átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 . Por esta descoberta e aliado ao fato de o grafeno comporta-se com um gás 2D, Konstantin Novoselov e Andre Geim ganharam o prêmio Nobel de Física no ano de 2010.

A partir disto, a busca de novos dispositivos eletrônicos com base em grafeno foi iniciada. Tais dispositivos se baseavam na utilização de uma de suas principais características eletrônicas: o tipo de portador de carga (elétron ou buraco) poder ser escolhido via aplicação de um campo elétrico externo [3,9]. Aliado a isso, o conhecimento de técnicas de produção de dispositivos com base em semicondutores já conhecidas, deu ao grafeno a possibilidade de se estudar uma nova rota de pesquisa, como o efeito Hall quântico fracionário [10], o mínimo de condutividade [11], entre outras [12-14].

1.2 – ESPALHAMENTO ELETRÔNICO DE CARGAS EM GRAFENO

Normalmente, a maioria das pesquisas em grafeno está ligada a utilização do substrato de óxido de silício e silício (SiO_2/Si), pela razão de o grafeno mostrar-se visível à um microscópio óptico sobre sua superfície, e também por este substrato poder ser usado como *Back-gate* durante as medidas elétricas [3,15]. Entretanto, mesmo sendo o SiO_2 um elemento essencial na observação do grafeno de uma maneira simples, ele apresenta problemas e limitações que acabam por diminuir o desempenho dos dispositivos de grafeno, limitando os valores de mobilidades na ordem de $10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [16] em temperaturas próximas à ambiente.

Além disso, dispositivos de grafeno suportados em SiO_2 mostraram ser altamente desordenados devido à: rugosidade de sua superfície do óxido [17], desordem local de impurezas carregadas [18], distorções estruturais [19] e até mesmo defeitos em escala atômica [20]. Pois, por ser um material bidimensional, o grafeno possui a tendência de conformar-se ao substrato usado, como é possível observar na Figura 1.2.

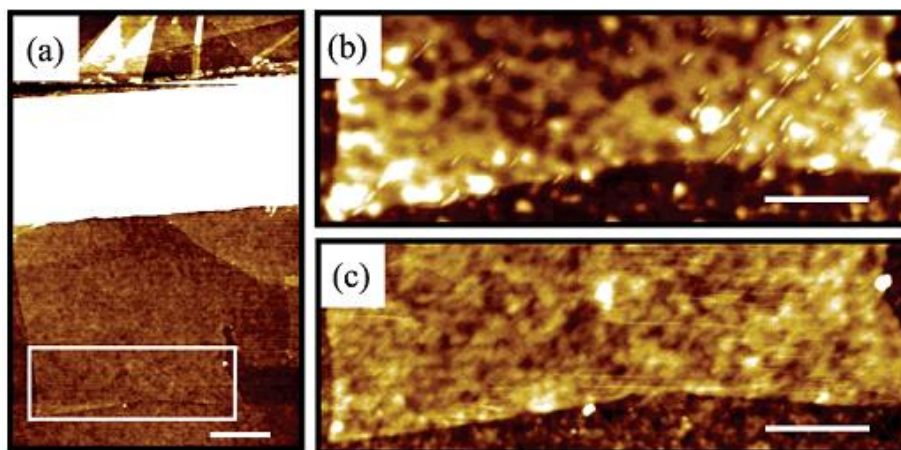


Figura 1.2: a) Imagem da topografia do grafeno depositado em SiO_2 ; b) Folha de grafeno antes do tratamento de limpeza; c) Mesma região após limpeza. Nas imagens é possível observar a existência de ondulações geradas pela conformação do grafeno sobre o substrato [21].

Entretanto, tais fontes de desordens agem como centros espalhadores de cargas e por tal motivo, merecem ser reduzidos e eliminados. Desta forma, a intenção é obter um processo que possibilite a utilização dos dispositivos em toda a sua potencialidade, ou seja, eliminar ou pelo menos diminuir os problemas apresentados pelo óxido de silício.

Neste intuito, alguns trabalhos vêm demonstrando como obter dispositivos de grafeno com um menor número de centros espalhadores. C. R. Dean *et al.*, mostraram que a utilização de um substrato de Nitreto de Boro (BN), ao invés de óxido comum, contribui para a diminuição da rugosidade sobre do grafeno e de tal maneira ser possível obter mobilidades da ordem de $10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [22] para $T \approx 4\text{K}$; K. I. Bolotin *et al.* demonstraram que quando feita a retirada do substrato de SiO_2 , ou seja, realizada a corrosão do mesmo, a rugosidade, bem como o efeito das carga armadilhadas apresentam-se menores, resultando em mobilidades de até $10^6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [23] em $T \approx 4\text{K}$; A. K. M. Newaz *et. al.*, propuseram a mudança do meio no qual o dispositivo esteja imerso, ou seja, realizaram a alteração da constante dielétrica do meio, tal mudança reflete no processo de blindagem eletrostática às cargas presas no substrato, possibilitando a obtenção de valores de mobilidades de até $10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($T \approx 300\text{K}$) [24]. As Figuras 1.3 (a-c) apresentam os trabalhos citados anteriormente.

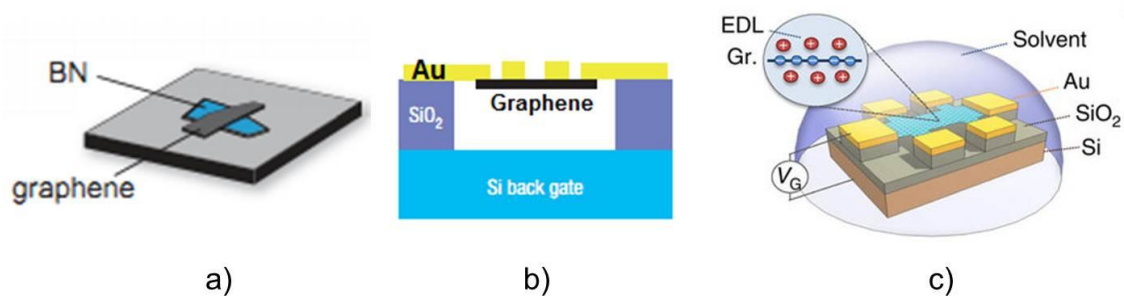


Figura 1.3: a) Floco de grafeno depositado sobre uma camada de BN [22]; b) Dispositivo FET de grafeno suspenso [23]; c) Dispositivo imerso em meio aquoso com diferentes constantes dielétricas [24]. Figuras adaptadas.

Todavia, mesmo apresentando certas limitações, dispositivos de grafeno suportados em SiO_2 podem ser utilizados para sensoriamento seletivo. Pois, as suas propriedades eletrônicas mostram-se altamente dependentes das condições externas ao dispositivo, por exemplo: a retirada ou troca do substrato de SiO_2 possibilita um aumento na mobilidade dos portadores de carga do grafeno [22,23]; a utilização de diferentes meios dielétricos reflete em distintas respostas elétricas deste material [24]; ainda, Schedin e colaboradores demonstraram a capacidade de detecção de uma única molécula gasosa na superfície do grafeno [25].

Assim, tais trabalhos exemplificam possíveis alterações das propriedades intrínsecas do grafeno, através da manipulação das condições externas ao material. Além disso, destacam que a sua alta sensibilidade se deve ao fato de o mesmo apresentar uma grande relação área/volume, que possibilita a adsorção de átomos/moléculas externas, como é possível observar na Figura 1.4. Portanto, a condutividade do grafeno pode ser facilmente alterada pela presença de moléculas adsorvidas.

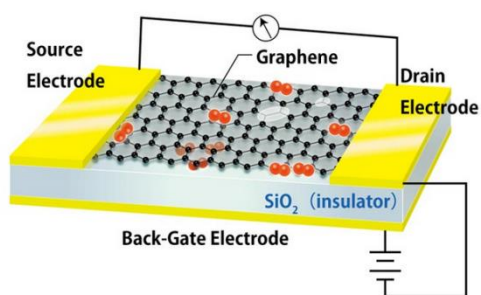


Figura 1.4: Imagem ilustrativa de um dispositivo de grafeno com moléculas adsorvidas em sua superfície. Adaptada de [19].

Neste trabalho, o estudo dos mecanismos de espalhamento de carga em dispositivos de grafeno foi feito em amostras obtidas via esfoliação mecânica, suportadas em substratos de SiO_2 . Foi analisado o comportamento eletrônico dos dispositivos de monocamada de grafeno diante à sua imersão em uma atmosfera

controlada de Hidrogênio (H_2). Este estudo se mostra relevante para o entendimento do efeito gerado durante a adsorção/dessorção das moléculas de H_2 , nas medidas de transporte elétrico do grafeno.

Experimentos durante a adsorção e dessorção em diferentes condições de concentração de hidrogênio e temperaturas (da ambiente até 230°C) foram realizadas. A mobilidade de efeito de campo para os dispositivos de monocamada mostrou-se altamente sensíveis à exposição de hidrogênio. Além disso, foi constatado que as moléculas de hidrogênio funcionam como potenciais espalhadores do tipo curto alcance, propiciando um efeito assimétrico nas mobilidades eletrônicas de elétrons e buracos durante a interação. Ainda, o processo de adsorção/dessorção apresentou-se reversível, de forma a restaurar as condições iniciais do sistema.

Portanto, os resultados obtidos evidenciam que o hidrogênio infiltra-se entre a superfície do óxido de silício e o grafeno. Desta maneira, o H_2 comporta-se com um centro espalhador dual, ou seja, possui efeitos distintos para cada portador de carga. Para os portadores negativos, ele atua apenas blindando a atuação das impurezas presentes no substrato, já para os positivos, além de causar a blindagem, atua como sendo um centro de curto alcance, gerando a redução da mobilidade eletrônica dos mesmos.

Além disso, o efeito observado mostrou-se independente da temperatura e da porcentagem de H_2 utilizada durante a interação. Entretanto, tanto a temperatura, como a concentração de hidrogênio se apresentou como um importante dado a ser analisado, pois à medida que um dos agentes fosse aumentado, o efeito assimétrico entre as mobilidades dos portadores de carga mostrou-se mais proeminente. Ainda, foi observado que a existência de contaminantes, tal como resíduos do polímero (PMMA) contribuem para inibição da observação do efeito de interação. Pois diante à presença do mesmo, o comportamento só foi observado para a temperatura de 230°C . Enquanto que para a amostra livre de resíduos, o efeito foi observado para temperaturas a partir da ambiente até 230°C .

Em suma, a análise de todos estes aspectos sugere que molécula de hidrogênio se apresenta como um agente duplo durante o espalhamento eletrônico. A presença de tais moléculas entre a folha de grafeno e a camada de óxido causa um efeito de blindagem eletrostática das cargas presas ao óxido, como também funcionam como potenciais de curto alcance atuando de maneira dominante sobre os portadores positivos do grafeno. Fato que é evidenciado através da resposta assimétrica na mobilidade dos portadores de carga do grafeno.

Neste contexto, este trabalho encontra-se organizado em seis Capítulos. Começamos pelos métodos de obtenção do grafeno, seguindo por um estudo da rede

cristalina, estrutura eletrônica e propriedades elétricas do mesmo, apresentados no Capítulo 2. Em seguida, no Capítulo 3 é apresentada a Teoria de Transporte de Boltzmann e os principais mecanismos de espalhamento em grafeno. No Capítulo 4 será apresentada toda a parte experimental que vai desde a esfoliação do grafeno à imersão da amostra no sistema de gases. Dando continuidade, no Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos através do estudo da interação de dispositivos de grafeno sobre a exposição de hidrogênio. Finalmente, apresentamos no Capítulo 6 as conclusões do trabalho, juntamente com algumas perspectivas futuras.

REFERÊNCIAS

- [1] L. P. Cadioli e L. D. Salla. Nanotecnologia: um estudo sobre o seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. **Rev. C. Exatas e Tecnologia**, v.1, n.1, 98-105, 2006.
- [2] L. O. Ladeira et. al., Processo de síntese contínua em larga escala de nanotubos de carbono sobre Clínquer de cimento e produtos nanoestruturados. 2008, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: 014080002727, data de depósito: 30/05/2008, título: "PROCESSO DE SÍNTESE CONTÍNUA E EM LARGA ESCALA DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE O CLÍNQUER DE CIMENTO E PRODUTOS NANOESTRUTURADOS" . Instituições financiadoras: REDE NANO - CNPq - 2007 - Instituto do Milênio de Nanotecnologia - MCT-CNPq.
- [3] K.S. Novoselov, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, **Science**. 306, 666-669, 2004.
- [4] P. Avouris. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. **Nano Lett.** 10, 4285-4294, 2010
- [5] A. k. Geim, Graphene: Status and Prospects. **Science**. 324, 1530-1534, 2009.
- [6] Arend van der Zande, The structure and mechanics of atomically-thin graphene membranes. Tese apresentada na Universidade de Cornell, para título de Doutor, 2011.
- [7] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. **Nat. Mat.** 6, 183-191, 2007.
- [8] J. H. Chen. et. al., Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. **Nat. Phys.** 25, 505-510, 2008.
- [9] M.I. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions, **Mat. Tod.** 10, 20-27, 2007.
- [10] K. S. Novosolov, et. al., Room-temperature quantum Hall effect in graphene. **Science**. 315, 1379, 2007.
- [11] K. S. Novoselov, et. al., A two-dimensional gas of massless Dirac Fermions in graphene. **Nature**. 438, 197-200, 2005.
- [12] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov & A.K. Geim. Chiral Tunnelling and the Klein Paradox in Graphene. **Nat. Phys.** 2, 620-625, 2006.
- [13] L. A. Ponomarenko, et. al., Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots. **Science**. 320, 356-358, 2008.
- [14] M. H. Gass et al., Free-Standing Graphene at Atomic Resolution. **Nat. Nanotech** 3, 676-681, 2008.
- [15] P. Blake, et. al., Making graphene visible. **App. Phys. Lett.** 91, 063124, 2007.
- [16] X. Du, I. Skachko, A. Barker e E. Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene. arXiv:0802.2933.
- [17] J.C. Meyer. The structure of suspended graphene sheets. **Nat. Phys.** 446 60-63, 2007.
- [18] S. Adam, et. al., A self-consistent theory for graphene transport. **PNAS**. 104, 18392-18397, 2007.
- [19] E. H. Huang, et. al., Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules. **Condens. Matter**. 2006.
- [20] T. O. Wehling, et. al., Local electronic signatures of impurity states in graphene. **Phys. Rev. B** 75, 125435, 2007.
- [21] M. Ishigami et. al., Atomic structure of graphene on SiO₂. **Nano Lett.** 7 (6), 1643-1648, 2007.
- [22] C. R. Dean, et. al., Boron nitride substrates for high quality graphene electronics. **Nat. Nanotech** 5, 722-726, 2010.
- [23] K. I. Bolotin et. al., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Sol. St. Comm.** 146, 351-355, 2008.
- [24] A.K.M. Newaz et. al., Probing charge scattering mechanisms in suspended graphene by varying its dielectric environment. **Nat. Comm.** 3, 2012.
- [25] F. Schedin, et. al., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nat. Mat.** 6, 652-655, 2007.

2 – GRAFENO

O carbono é um dos elementos que formam a base da química orgânica. Este é um átomo particular e um dos elementos mais versáteis da tabela periódica. Tal fato está expresso não somente pelo enorme número de compostos de carbono ligado a outros elementos, mas também nas várias formas alotrópicas possíveis de estruturas carbonáceas. Quando os átomos de carbono estão ligados com hibridização do tipo sp^3 , o material formado é o diamante. Se os átomos do mesmo estiverem ligados via hibridização sp^2 , várias são as estruturas que podem ser geradas. No entanto, como é possível observamos pela Figura 2.1, todas as estruturas tem como origem uma folha de átomos de carbono, intitulada grafeno, em que os átomos estão ligados numa rede formada por hexágonos.

Quando várias folhas de grafeno são empilhadas uma sobre a outra, teremos a formação do grafite, que é uma estrutura 3D. Se a folha de grafeno for enrolada no formato de tubos, teremos o nanotubo de carbono, considerado 1D. Finalmente, se a mesma for enrolada na forma de uma esfera, obtemos o fulerenos, considerado como sendo um material 0D.

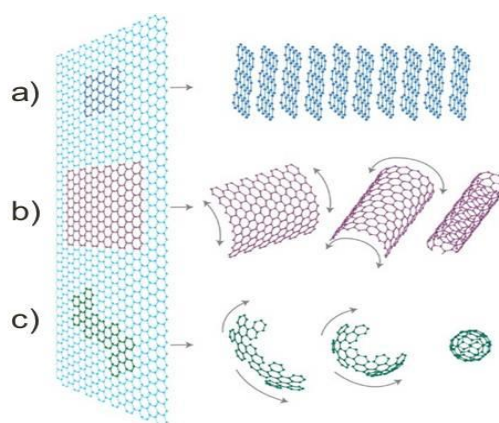


Figura 2.1: Esquema de obtenção de: a) Grafite; b) Nanotubos de carbono; c) Fulerenos, tendo como base uma folha de grafeno [1].

O grafeno, que é o bloco básico de todas as outras estruturas com hibridização sp^2 , é uma estrutura bidimensional de átomos de carbono dispostos de maneira hexagonal, formando uma estrutura na forma de favos de mel, como visualizados nas Figuras 2.2 (a) e (b). Nesta configuração, o mesmo apresenta alta resistência mecânica e ótima condutividade térmica, porém, o que mais chama a atenção neste material é as suas propriedades eletrônicas.

Devido à sua curva de dispersão eletrônica linear, que iremos tratar com detalhes posteriormente, o grafeno pode ser entendido como um semiconductor com banda de energia proibida (*gap*) nula. Além disso, o estudo dessa estrutura bidimensional ganhou força à medida que novos resultados experimentais foram sendo estabelecidos, comprovando o seu transporte ambipolar e balístico [2], efeito Hall quântico [3], entre outras [4].

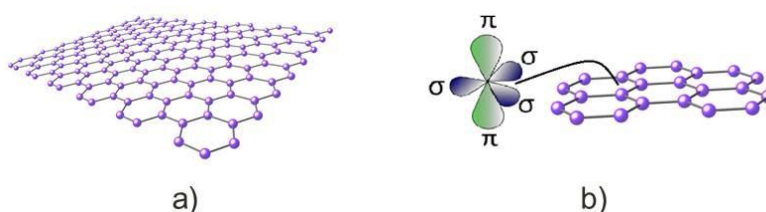


Figura 2.2: a) Disposição dos átomos de carbono no grafeno; b) Configuração espacial dos orbitais eletrônicos do grafeno, sp^2 .

Por ser, então, um material de elevado interesse, se desenvolveram algumas técnicas de obtenção/produção de grafeno. Sendo que iremos abordar, sucintamente, as mais usuais, que são: microesfoliação mecânica, deposição química na fase vapor (CVD), sublimação de carbetos e esfoliação química.

2.1 – TÉCNICAS DE PRODUÇÃO

2.1.1 – MICROESFOLIAÇÃO MECÂNICA

Em 2004, Novoselov, Geim e colaboradores conseguiram isolar o grafeno por meio de clivagem micromecânica [2]. Esta é a técnica mais comum e barata de obtenção de grafeno e ainda pode ser realizada em temperatura ambiente. Ela é baseada no processo de esfoliação de flocos de grafite de alta pureza por meio de fitas adesivas. Este processo de desprendimento das camadas é favorecido durante a aplicação da força mecânica externa, pelo fato de a força de interação entre as camadas ser fraca, ou seja, do tipo Van der Waals [5].

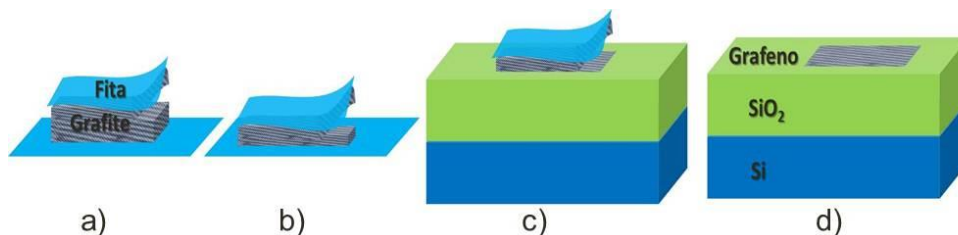


Figura 2.3: Esquema do processo de esfoliação micromecânica: a) Flocos de grafite é colocado sobre a fita adesiva; b) Processo de esfoliação: a fita é então dobrada repetidas vezes até

que o floco torne-se fino, para então; c) ser transferido para o substrato de SiO_2/Si e pressionado por um tempo, logo em última etapa obtemos; d) Flocos de grafeno e múltiplas camadas sobre o substrato.

Neste processo, após a esfoliação do floco de grafite, a fita é depositada sobre um substrato de silício coberto por uma camada isolante de SiO_2 , como mostrado na Figura 2.3. Para a transferência, pressiona-se a fita com algum objeto macio, até mesmo o dedo, por alguns segundos a fim de que o material fique aderido ao óxido. Com a ajuda de um microscópio óptico é possível identificar alguns candidatos à mono ou bicamada de grafeno devido à diferença de contraste entre as amostras e o substrato [6]. Este contraste é causado pela diferença de caminho óptico entre a região com e sem grafeno, isto também se aplica a números diferentes de camadas, como é possível observamos na Figura 2.4.

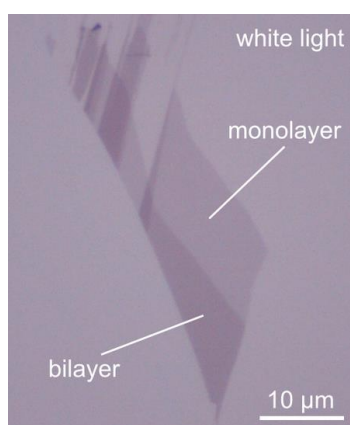


Figura 2.4: Grafeno esfoliado micromecanicamente. Imagens ópticas de uma mono e bicamada de grafeno em um substrato de SiO_2 com 300nm. [6]

Na microesfoliação é possível obter flocos de grafeno de até 1mm. Além do mais, este é o método onde são obtidas as melhores características estruturais e elétricas, pois o grafeno se apresenta com os menores índices de defeitos. Porém, apesar de manter a qualidade estrutural (ausência de defeitos, alta mobilidade, etc.), este processo apresenta limitações para produção em larga escala. Portanto, visando aplicações industriais, obtenção de flocos maiores e deposição em grandes áreas, outras técnicas, que serão mostradas a seguir, se mostram mais eficazes.

2.1.2 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR (CVD)

Outra abordagem é a produção de grafeno em larga escala, que se dá via deposição química na fase vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*). Esta maneira de se obter grafeno apareceu em 2009 [7].

No processo de CVD, um metal (Pt, Ru, Ir, Ni ou Cu) é colocada dentro de um forno contendo um gás carbonáceo (etileno, metano, álcool, entre outros). A uma determinada temperatura, a molécula de gás será dissociada e o carbono liberado desta quebra irá aderir-se à superfície do metal, se organizando na forma de um filme de grafeno.

A superfície do metal tem a função tanto de catalisar a quebra da molécula, quanto de capturar os átomos de carbono, de maneira que o crescimento de monocamadas no substrato de cobre, por exemplo, é limitado pelo tamanho da sua folha, uma vez que a reação ocorre apenas na superfície da mesma. Desta forma é possível o desenvolvimento de monocamada de grafeno em grandes áreas, como podemos ver na Figura 2.5.

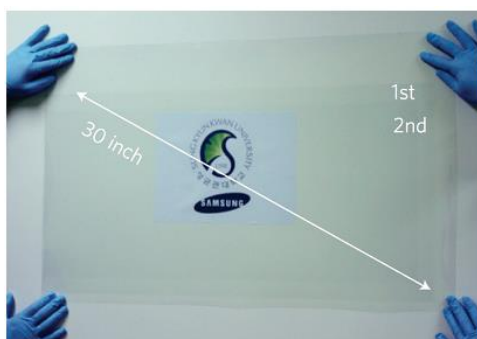


Figura 2.5: Foto de um filme de grafeno de 30 polegadas transferido para um filme plástico transparente [8].

Durante o processo de transferência do grafeno para o substrato de SiO_2 , o filme de grafeno pode apresentar contaminações decorrentes da corrosão química da folha de cobre usada para crescer o mesmo. Além de poder apresentar uma alta dopagem tipo-*p* relacionado à presença de moléculas de águas provenientes do processo de transferência. Podemos citar ainda, a presença de defeitos estruturais ocasionados durante o processo de formação da rede cristalina do grafeno, decorrentes da má condição do crescimento. Logo, tais problemas geram pontos de espalhamento na rede do cristal, provocando uma diminuição na sua condutividade elétrica.

Contudo, este processo apresenta de maneira eficaz, a possibilidade de crescimento de grafeno em larga escala. Além disso, o grafeno produzido por tal técnica pode ser explorado para diferentes fins, como em: dispositivos transparentes e flexíveis. Isso possibilitaria aplicações como: filmes condutores transparentes para telas sensíveis ao toque, células fotovoltaicas, supercapacitores, entre outras.

2.1.3 – SUBLIMAÇÃO DE CARBETOS

Em outro processo, o grafeno é produzido pela sublimação de um elemento químico do carbeto, que não seja o carbono [9]. Os carbetos, por sua vez, são cristais binários em que um dos elementos é o carbono, como por exemplo, o carbeto de silício (SiC). Portanto, podemos obter grafeno ou grafite aquecendo o SiC, em vácuo ou em atmosfera inerte, até que os átomos de Si sublimem, restando então, os átomos de carbono que podem se religar na forma de grafeno [10].

O crescimento do grafeno em SiC é epitaxial, podendo ser feito em ambas as faces do carbeto (Si ou C), apresentando características próprias de crescimento em cada uma das faces. Quando crescido na face do carbono, a formação de apenas uma monocamada é de difícil controle e o crescimento de várias camadas ocorre sem orientação preferencial. Porém, na face do silício, existe epitaxia e é possível a obtenção de uma monocamada, mas esta estará ligada ao substrato, restando às demais camadas estarem livres de ligações com as anteriores [11].

Sendo assim, neste método é possível observar o crescimento de grafeno em grandes regiões da amostra, o que possibilitaria a sua aplicação em nanoeletrônica. Além disso, tem-se o fato de o próprio carbeto de silício já servir como substrato, eliminando a etapa de transferência que ocorre no processo por CVD, favorecendo para um menor número de defeitos.

2.1.4 – ESFOLIAÇÃO QUÍMICA

A última técnica de produção de grafeno que será apresentada é a esfoliação química ou líquida. Este método é uma rota atrativa na síntese de larga escala de monocamadas de grafeno, além de proporcionar a obtenção de uma grande quantidade de material em um único processo.

Este método consiste em inserir um floco de grafite no interior de uma solução química (dimetil-formamida e N-metil-2-pirolidona), e levado a um ultrassom para ultrasonificar por aproximadamente 1 hora. A mistura é então centrifugada em água deionizada repetidas vezes a fim de remover o material não esfoliado e o excesso de produtos químicos.

Neste tipo de procedimento, filmes finos são obtidos após a filtração em uma membrana de celulose com poros de 25nm. A membrana contendo o grafeno oxidado (GO) pode ser cortada em diferentes tamanhos, sendo depois transferidos para um substrato de interesse [12].

A membrana de celulose pode ser dissolvida através de vários “banhos” em acetona pura, restando apenas o filme de grafeno, Figura 2.6. Os filmes são então mergulhados em metanol e secos através do jato de nitrogênio. Recentemente, este mesmo processo foi usado para a obtenção de mono e multicamadas de um grande número de compósitos inorgânicos, tais como MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , h-BN, etc [13].

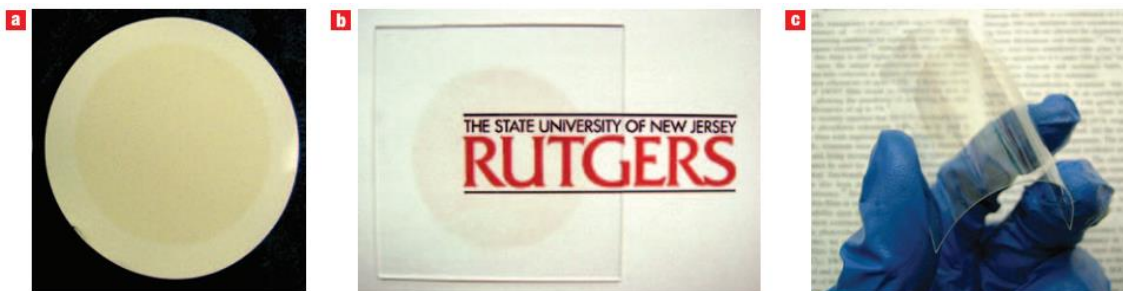


Figura 2.6: Imagem de filmes finos processadas pela solução de óxido de grafeno. Fotografias de filmes finos do GO sobre a membrana de filtragem (a), substratos de vidro (b) e plástico. [12].

A desvantagem deste método consiste na modificação química que ocorre na estrutura do grafite. Como resultado, o óxido de grafeno possui diferentes propriedades eletrônicas se comparado àquelas do grafeno obtido por microesfoliação mecânica ou CVD. Por isso é preciso adicionar uma etapa de tratamento de redução química para tentar recuperar as propriedades intrínsecas/específicas do grafeno.

Em resumo, a Tabela 2.1 destaca algumas das principais vantagens e qualidades de cada técnica de obtenção do grafeno. Além disso, demonstra as principais aplicações do material obtido pelas diferentes técnicas.

Tabela 2.1: Tabela comparativa entre as técnicas de obtenção de grafeno: Método de esfoliação micromecânica; Crescimento por CVD em folhas de Cu; Método químico; e Carbetto de Silício. A tabela apresenta a relação entre o número de camadas obtidas; a área de grafeno obtido; mobilidades eletrônicas alcançadas; aplicações; necessidades e limitações de cada técnica.

| | Esfoliado | CVD - Cu | Método Químico | SiC |
|--|--|--|---|--|
| Nº Camadas | 1 até 10+ | 1 ou 2 | 1 até 5 | 1 até 4 |
| Área | 50 μm^2 | Limitado pela Sup. do Cu | Limitado pelo recipiente | 1 cm^2 |
| Mobilidade (cm^2/Vs) | 500.000 | 5.000 | 5.000 | 2.000 |
| Aplicações | Física básica | Indústria: <i>Touch Screen</i> , Disp. maleáveis e transparentes | Óptica-eletrônica; Compósitos | Escala industrial |
| Necessidades | Método mais barato; Não necessita equipamentos; | Sist. de baixa pressão | Sist. de ultrassom | Sist. de alto vácuo |
| Limitações | Pequenas áreas; Deposição aleatória | Policristalino; Presença de contaminantes; | Contaminantes; Baixo grau eletrônico | Preso ao substrato; Pouco controle do número de camadas |
| Referências | Adaptado [4] | Adaptado [7,8] | Adaptado [12,13] | Adaptado [10,11] |

2.2 – ESTRUTURA CRISTALINA E ELETRÔNICA DO GRAFENO

2.2.1 – ESTRUTURA CRISTALINA

A fim de descrever a estrutura cristalina e eletrônica do grafeno, vamos focar no modelo de uma camada de átomos de carbonos na estrutura de favos de mel. Nesta geometria, o carbono apresenta três elétrons ligados covalentemente em um ângulo de 120° entre as ligações, formando a ligação σ . Enquanto que o quarto elétron ocupa um orbital p_z que é perpendicular ao plano da folha de grafeno (fora do plano), formando a ligação π , como podemos ver em detalhes na Figura 2.7.

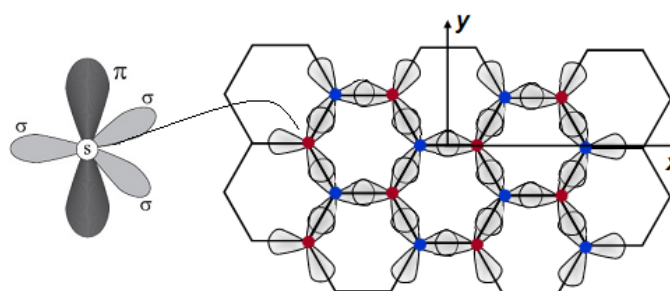


Figura 2.7: Modelo esquemático dos orbitais sp^2 , vista superior no grafeno, que são responsáveis pelas ligações no plano x - y .

No grafeno, a estrutura cristalina é definida por um arranjo hexagonal de átomos de carbono. Os vetores unitários da rede de Bravais são do tipo trigonal 2D, com dois átomos por célula unitária (representada pela área demarcada, em cinza, na Figura 2.8), que dão origem a duas sub-redes, A e B, representadas pelos átomos em azul e vermelho [14]. Assim, os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , da rede direta, podem ser escritos em coordenadas cartesianas como:

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

onde $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3} \times a_{cc} = 2,46 \text{ \AA}$ e a_{cc} é a distância entre os dois átomos mais próximos no grafeno e vale 1.42 \AA .

Já os vetores do espaço recíproco, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , são construídos a partir do espaço real através de uma transformada de Fourier e seguem a condição de ortogonalidade:

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

onde $i, j = 1, 2$ e δ_{ij} é o delta de Kronecker. Definido como:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j; \\ 1, & \text{se } i = j \end{cases} \quad (2.3)$$

Assim, os vetores da rede recíproca são escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.4)$$

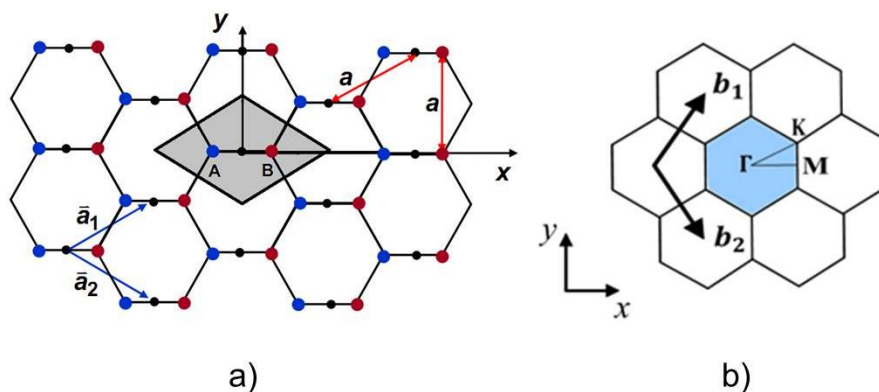


Figura 2.8: a) Estrutura cristalina do grafeno, na forma hexagonal, com os vetores da célula unitária. A célula unitária possui dois átomos (A e B) e é delimitada pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 ; b) Rede recíproca do grafeno mostrando os vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Além disso, mostra a primeira zona de Brillouin (hexágono azul) e os pontos K e K' , que são os pontos onde a banda de valência e condução se tocam, como mostrado na Figura 2.9.

2.2.2 – ESTRUTURA ELETRÔNICA

Os átomos de carbono que formam a folha de grafeno tem seus orbitais s , p_x e p_y em hibridização do tipo sp^2 . No plano da folha, tem-se a formação das ligações σ , que são os responsáveis pela grande resistência deste material, contribuindo para suas propriedades mecânicas. Já os orbitais p_z , perpendiculares ao plano, formam as ligações covalentes π , como observado na Figura 2.7. Os elétrons desse orbital estão mais fracamente ligados aos átomos e podem se locomover na rede cristalina ou ser excitados para níveis eletrônicos mais energéticos. Por causa disso, os elétrons π , são os mais importantes para a determinação das suas propriedades óptica e eletrônicas [15].

Assim, a fim de descrever a estrutura de bandas do grafeno, a aproximação mais utilizada é o *Tight-Binding*. Neste método, consideram-se as funções de onda dos elétrons como uma combinação linear de orbitais atômicos [16]. Além disso, utiliza como base as funções de Bloch construídas a partir do orbital $2p$ não hibridizado. Por conseguinte, levando em conta apenas as interações entre os primeiros vizinhos, obtém-se a relação de dispersão:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(k)}{1 \pm s \omega(k)} \quad (2.5)$$

onde a constante ε_{2p} corresponde à energia dos elétrons no nível $2p$ não hibridizados obtidos pela diagonalização do Hamiltoniano; os parâmetros do *Tight Binding* “ γ_0 ” e “ s ” são as integrais de Transferência e “*Overlap*”, respectivamente, sendo seus valores estimados via cálculos *ab initio* ou medidas experimentais.

Como é possível perceber, a Equação 2.5 representa duas soluções: o sinal (+) no numerador e denominador esta relacionado com a banda de valência π e o sinal (-) com a banda de condução π^* . A dependência da energia com o \vec{k} está implícita na função $\omega(\vec{k})$, dada por [15],

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{|f(k)|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3}k_y a}{2}} \quad (2.6)$$

A curva da dispersão de energia pode ser vista na Figura 2.9, para as bandas π e π^* do grafeno em toda a zona de Brillouin. Essas bandas formam duas superfícies que se tocam nos pontos de alta simetria K e K' , pontos que são também conhecidos como Pontos de Dirac. As bandas π e π^* estão separadas em todos os pontos, exceto nos vértices K e K' , onde a separação é nula. Além disso, os dois elétrons da sua célula unitária ocupam completamente a banda π de valência e pelo fato da banda π^* de condução estar completamente vazia, o grafeno é um semicondutor de gap zero.

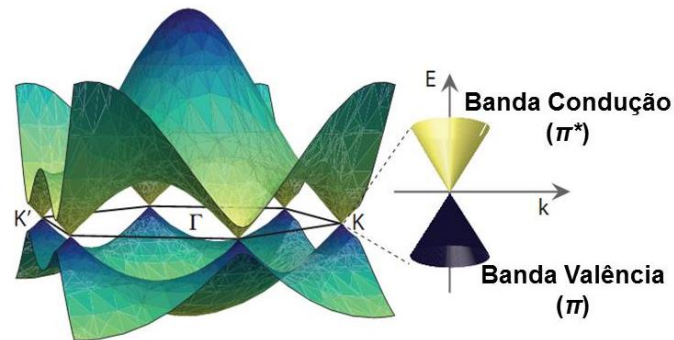


Figura 2.9: Relação de dispersão dos elétrons π do grafeno em toda a região da zona de Brillouin. À direita, zoom da dispersão de energia em um dos pontos de Dirac. O ponto de Dirac é a transição entre as bandas de valência e condução. Adaptada de [17].

Para energias em torno da energia de Fermi e para vetores de onda \vec{k} próximo aos pontos K ou K' , é evidente que temos uma relação de dispersão linear, como é destacado pela ampliação da Figura 2.9. No entanto, ao expandir a dispersão de energia (Equação 2.5) para vetores de onda \vec{k} suficientemente próximos ao ponto de

Dirac, e tomando a integral de “Overlap” $s = 0$, as bandas π e π^* se tornam simétrica entorno de $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_{2p}$. Sendo assim, a nova forma para o Hamiltoniano é dada por:

$$H = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & \kappa_x - i\kappa_y \\ \kappa_x + i\kappa_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \sigma \cdot \vec{k}, \quad (2.7)$$

em que σ são as Matrizes de Pauli, v_F é a velocidade de Fermi ($v_F = 10^6$ m/s), \vec{k} é o vetor “momentum” da quasipartícula e \hbar é a constante de Planck.

Nessa aproximação, a dinâmica dos portadores do grafeno é governada por um Hamiltoniano que é muito semelhante ao Hamiltoniano de Dirac (sem massa) e estes portadores podem, então, ser comparados como partículas relativísticas. Assim, a dispersão energética dos elétrons no grafeno é dada através de:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}| \quad (2.8)$$

Esta relação de dispersão é formalmente igual à solução da equação de Dirac para uma partícula relativística com massa de repouso igual a zero. A relação de dispersão para uma partícula relativística é dada por:

$$\varepsilon = \pm \sqrt{m^2 c^4 + 2\hbar c^2 k^2} \quad (2.9)$$

onde c é a velocidade da luz e m , a massa de repouso da partícula.

Para partículas relativísticas com massa de repouso igual a zero, a relação de dispersão, $\varepsilon = \pm \hbar c k$, pode ser comparada com a Equação 2.8, com a velocidade da luz substituída pela velocidade de Fermi. Assim, os elétrons próximos aos pontos K e K' podem ser tratados utilizando a equação de Dirac, movendo-se com a velocidade de Fermi que é aproximadamente 300 vezes menor que a velocidade da luz [15]. Logo, com a relação linear apresentada pela Equação 2.8, o contorno da energia $\varepsilon(\vec{k})$ pode ser aproximado por círculos ao redor dos pontos de Dirac, formando um cone e a inclinação do mesmo é a velocidade de Fermi dos elétrons próximo ao ponto de Dirac (Ampliação Figura 2.9). Estes elétrons, portanto, podem apresentar condução balística e alta mobilidade eletrônica [18].

2.3 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO GRAFENO

A maioria dos trabalhos experimentais em grafeno, que visa confeccionar o desenvolvimento de dispositivos modernos e avançados, apresenta como foco

principal o entendimento, bem como utilização de suas propriedades eletrônicas. São através destes estudos que existem possibilidades de alterações de suas propriedades elétricas. Alterações que podem ser obtidas, principalmente, por meio de aplicação de campo elétrico externo ou interação com outros materiais ou moléculas.

Diante disto, existem algumas características que são de suma importância ao entendimento do transporte eletrônico em grafeno. Assim, nas próximas seções serão apresentados os principais pontos em relação a transporte em dispositivos de grafeno.

2.3.1 – MEDIDAS DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO E EFEITO AMBIPOLAR

Por possuir uma estrutura de banda peculiar (como visto na seção anterior), o grafeno exhibe características particulares em seu transporte. Primeiramente, apresenta um comportamento ambipolar de condução, seguido pela existência de um mínimo de condutividade. O primeiro, afirma que a condução pelo grafeno pode ser governada ora por buracos, ora por elétrons, dependendo do potencial químico imposto no sistema. Uma vez que o mesmo é governado pela tensão de porta aplicada durante as medidas [19]. Já o segundo, salienta a questão da condutividade não nula do grafeno e a existência de uma condutividade mínima próxima a $4e^2/\pi h$ [20].

Para o grafeno, tais propriedades de transporte são tipicamente medidas em dispositivos que se apresentam na configuração de transistores de efeito de campo, Metal – Óxido – Semicondutor (MOSFET – *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). Neste trabalho foi adotada a arquitetura *back-gate*, onde o óxido isolante e o contato da porta ficam por baixo do dispositivo, aplicando um potencial em toda a parte inferior do substrato. Um esquema dos dispositivos utilizados pode ser visto na Figura 2.10 (a). Esta estrutura em multicamadas, formada pelo silício altamente dopado (funcionando semelhantemente a um contato metálico), dióxido de silício (isolante), e o grafeno (semicondutor de *gap* nulo), tem um funcionamento de efeito de campo que permite controlar a densidade de carga no grafeno através da aplicação de uma diferença de potencial entre o grafeno e o silício.

Na fabricação de tais dispositivos, o floco de grafeno é depositado sobre o *wafer* de Si altamente dopado, com uma camada de 300nm de óxido, posteriormente os contatos metálicos são depositados via deposição térmica, funcionando como fonte (S) e dreno (D). Ao aplicar uma tensão de porta negativa sobre o Si, os elétrons serão depletados do grafeno, de modo que o nível de Fermi seja deslocado para baixo do ponto de Dirac. Nesta hipótese, teremos uma configuração de banda semi-preenchida ou quase preenchida, e o transporte se dá devido aos portadores positivos, ou seja, os

buracos. De maneira similar, ao aplicar uma tensão, agora, positiva sobre o Si, elétrons serão adicionados ao grafeno e conseqüentemente o nível de Fermi será deslocado para cima do ponto de Dirac. Assim, nesta hipótese teremos, novamente, uma configuração de banda semi-preenchida, porém o transporte se dá via elétrons, ou seja, portadores negativos. Na Figura 2.10 (b) podemos observar a relação entre a resistividade versus tensão de porta para uma monocamada de grafeno. Já nos *Insets* estão sendo demonstrados as posições dos níveis de Fermi à medida que a tensão de porta varia.

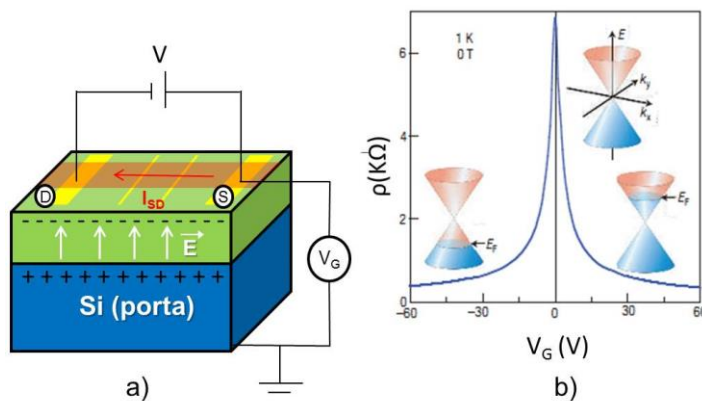


Figura 2.10: a) Dispositivo grafeno-FET na configuração *back-gate*, onde é gerado um campo elétrico no óxido através da aplicação de uma tensão de porta; b) Resistividade versus tensão de porta para uma amostra de grafeno [1]. A aplicação da tensão de porta impõe certo número de portadores (elétrons ou buracos) no grafeno, elevando ou abaixando o nível de Fermi, em relação às bandas de valência (representado pelos cones azuis inseridos) e condução (cones vermelhos).

A Figura 2.10 (b) está ilustrando o comportamento intrínseco da resistividade do grafeno em função da tensão de porta aplicada. No caso de $V_G = 0V$, para um dispositivo de grafeno sem a presença do campo elétrico e sem a presença de dopantes e/ou transferência de cargas, o nível de Fermi encontra-se exatamente entre as bandas de valência e condução. Fato este, que corresponde a um ponto próximo ao ponto de neutralidade de carga (CNP). Logo, neste ponto a resistividade do grafeno é tida como máxima, conseqüentemente, a condutividade deverá ser mínima.

Neste caso, estamos falando de um dispositivo livre de impurezas e contaminantes. Porém, é sabido que durante o processo de produção das amostras, restos de materiais podem ficar dispostos sobre o grafeno, resultando assim em uma troca de carga entre as impurezas e o grafeno. Assim, quando aplicamos uma tensão de porta sobre o dispositivo, observamos que o CNP não se encontra exatamente em $V_G = 0 V$, como mostrado pela Figura 2.11. Em condições ambientes, normalmente os dispositivos encontram-se dopados tipo-*p*, devido a uma dopagem não intencional ocasionada pela presença de uma camada de água que fica sobre o grafeno,

proveniente da umidade do ar e também devido a resíduos de PMMA utilizados para a realização da litografia eletrônica [21].

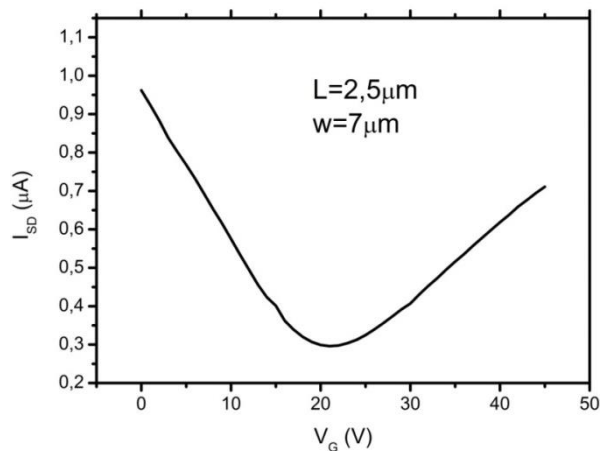


Figura 2.11: Gráfico $I_{SD} \times V_G$ para uma amostra de monocamada durante o tratamento térmico em atmosfera inerte de Argônio. É possível observar que a amostra apresenta-se dopada tipo- p , uma vez que o CNP encontra-se em valores de tensão de porta positivas.

Desta forma, tais amostras necessitam de algum tratamento para que seja reduzido este índice de contaminantes. Assim, o tratamento que é normalmente escolhido é do tipo térmico. Este procedimento consiste na inserção da amostra no interior de uma câmara de gás, a uma determinada temperatura, por um tempo previamente definido pelo usuário. No final do processo, tem-se uma amostra com um menor índice de impurezas, possibilitando apresentar melhores resultados na mobilidade eletrônica.

2.3.2 – MOBILIDADE ELETRÔNICA

A mobilidade (μ) eletrônica de efeito de campo dos portadores de carga, para um dispositivo de grafeno, é outra propriedade eletrônica importante que pode ser obtida através da curva da transcondutância ($I_{SD} \times V_G$). Esta mobilidade nos dá uma ideia da qualidade dos dispositivos fabricados, já que quanto mais impurezas apresentam-se sobre o dispositivo, menor é a sua mobilidade eletrônica [22].

Diante disto, e fazendo uso do modelo semi-clássico de transporte difusivo em grafeno, sabemos que a condutividade pode ser escrita como [23]:

$$\sigma = en\mu \quad (2.10)$$

sendo

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (2.11)$$

onde e é a carga do elétron; τ é tempo de relaxação e; m^* é a massa efetiva do portador. Nota-se que as unidades de μ são $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Desta forma, podemos obter a mobilidade eletrônica de efeito de campo através da relação:

$$\mu = \frac{1}{c_g} \left(\frac{d\sigma}{dV_G} \right) = \frac{1}{e} \left(\frac{d\sigma}{dn} \right) \quad (2.12)$$

Para o cálculo desta é de suma importância conhecer os fatores geométricos da amostra. Pois, ao se tratar de uma configuração do tipo MOSFET, deveremos calcular o valor da capacitância (C_g) gerada pelo óxido. Neste caso, estaremos calculando a C_g através de uma aproximação para o caso de dispositivos de placas paralelas, onde uma das placas é formada pelo Si e a outra pelo grafeno.

2.3.3 – MÍNIMO DE CONDUTIVIDADE

No ponto de Dirac, ou seja, próximo ao ponto de neutralidade de carga, além da densidade de portadores ser nula, o grafeno apresenta outro fato importante: o seu mínimo de condutividade (σ_{min}) não é nula neste ponto. Esta é uma questão pouco intuitiva, pois em baixas concentrações próximo ao ponto de Dirac, na transição entre elétrons e buracos, a condutividade do grafeno não vai a zero como era de se esperar para um semicondutor sem *gap*, ou seja, apresenta um valor finito.

Análises teóricas mostram que esta condutividade residual apresentada é uma característica própria dos Férmions de Dirac sem massa e apresentam-se em valores próximos à $4e^2/\pi h$ [15]. No entanto, experimentalmente esta ainda é uma questão em aberto, pois algumas fontes defendem que os valores estão próximos à $4e^2/h$ [1], enquanto que outras apresentaram valores distintos para o mínimo de condutividade [24], como é possível vermos nas Figuras 2.12 (a) e (b), respectivamente.

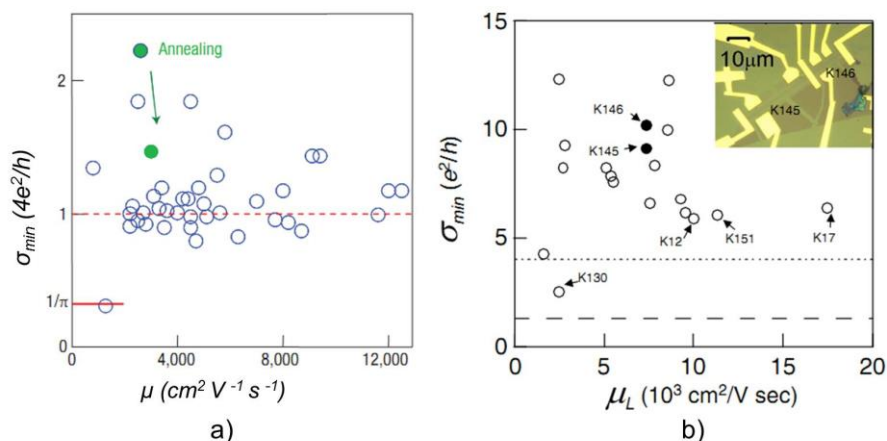


Figura 2.12: O “mínimo” de condutividade universal reportado por: a) Ref. 1, e; b) Ref. 24. Através de uma análise simples é possível observar a discrepância entre os valores observados experimentalmente. No entanto, destaca-se que em ambas as análises, os resultados obtidos ainda estão longe dos valores prescritos teoricamente. Esta discrepância pode ser entendida devido ao fato de teoricamente, o grafeno poder ser idealizado livre de dopantes e impurezas, ou seja, totalmente intrínseco. Figuras adaptadas.

Tais discrepâncias nos valores experimentais são, inúmeras vezes, atribuídas a fatores externos e a qualidade das amostras. Entretanto, é sabido que os mesmos fatores que contribuem para a redução da mobilidade, também influenciam nos valores obtidos para o mínimo de condutividade da amostra. Pode-se citar, por exemplo, as cargas armadilhadas no substrato, como visualizados nas Figuras 2.13 (a) e (b). Tais regiões, de distintas concentrações, são geradas através do acúmulo de impurezas carregadas no interior do substrato e/ou através de impurezas adsorvidas na rede cristalina. Assim, este desbalanço de cargas tem a capacidade de gerar um desvio no CNP da amostra, de modo a alterar o valor do mínimo de condutividade. Além do mais, estas regiões podem modificar o potencial eletrostático aplicado, causando um desvio na posição nível de Fermi local, contribuindo para a aplicação de um campo eletrostático não uniforme sobre a folha de grafeno.

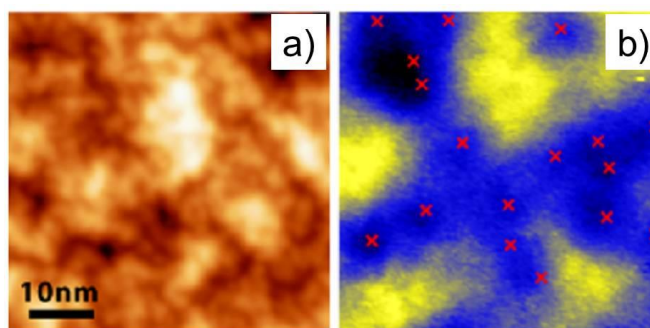


Figura 2.13: a) Imagem topográfica gerada por um microscópio de tunelamento com varredura (STM) de uma área de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ de grafeno. b) Mapa espacial $\frac{\partial I}{\partial V}$ da voltagem para valores próximos ao ponto de Dirac. Esta mostra ilhas de cargas devido à flutuação de portadores sobre a mesma região varrida em (a). Cruzes vermelhas indicam a posição das impurezas observadas. Adaptada de [25].

A Figura 2.13 (b) exibe a flutuação de potenciais não homogêneos na superfície do grafeno. Tais ilhas apresentam-se com tamanhos similares aos dos poços de cargas observados no substrato. Isto confirma que as impurezas carregadas no SiO₂ afetam na densidade de portadores de carga do grafeno, contribuindo para o espalhamento eletrônico do sistema durante as medidas de transporte [25].

Outro ponto interessante, que também ocorre nas imediações do CNP, é o platô de condutividade existente na transição buraco-elétron. Durante a transição, o mínimo de condutividade não muda muito, apresentando-se quase que constante. Y. H. Tan e colaboradores demonstraram em seu trabalho que dispositivos de grafeno suportados em SiO₂, confeccionados nas mesmas condições, apresentaram uma forte relação entre a baixa mobilidade, maior tensão limiar e mínimo de condutividade com a variação da largura platô de transição, como é possível observamos na Figura 2.14.

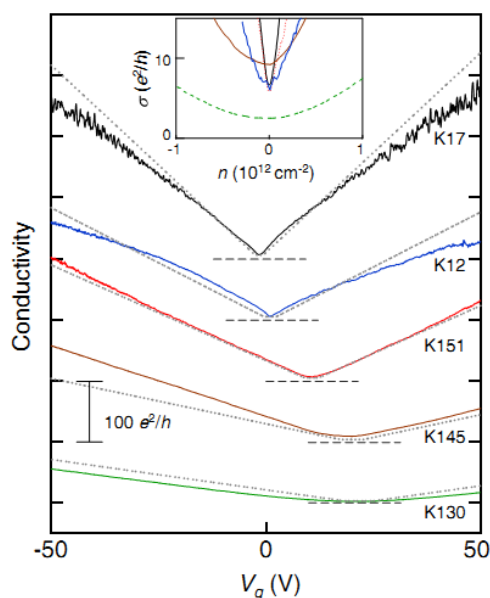


Figura 2.14: Gráfico da condutividade em função da tensão de porta. Esta mostra a correlação existente entre baixa mobilidade, maior tensão limiar e mínimo de condutividade. É possível observar que a medida que o platô vai se tornando maior, a condutividade eletrônica torna-se cada vez menor, e a tensão limiar aumenta [24].

A Figura 2.14 mostra que à medida que os fatores externos (impurezas, cargas presas, moléculas adsorvidas, etc...) atuam no espalhamento do transporte eletrônico, a qualidade das amostras tendem a diminuir. Este fato resulta em amostras com uma maior dopagem, maior largura no platô de condutividade, além de uma menor mobilidade eletrônica e, conseqüentemente, distintos valores de σ_{min} .

2.4 – ASPECTOS IMPORTANTES SOBRE A FÍSICA DO GRAFENO

Grafeno não dopado é um semicondutor de *gap* nulo e com uma estrutura de banda cônica. Além disso, sua estrutura eletrônica apresenta uma relação de dispersão linear nas regiões próximas aos pontos K e K' , como visto na seção 2.2. Desta maneira, a correspondente energia de uma monocamada de grafeno é dada por:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}| \quad (2.13)$$

onde os sinais \pm indicam as bandas de condução (-) e valência (+), respectivamente; v_F representa a velocidade de Fermi ($\approx 10^6$ m/s).

A correspondente densidade de estados (DOS) para um ponto situado na energia de Fermi (ε_F) é dada por:

$$g_{2D}(\varepsilon_F) = \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{g_s g_v \varepsilon_F}{2\pi \hbar^2 v_F^2} = \frac{2\varepsilon_F}{\pi \hbar^2 v_F^2} \quad (2.14)$$

onde N é a densidade de portadores de carga (n) por área; \hbar é a constante de Planck; g_s e g_v são as degenerescências de *spin* e *vale*, respectivamente. Através desta relação pode-se perceber que densidade de estados para uma monocamada de grafeno é diretamente proporcional à energia do nível de Fermi.

Tem-se ainda que a densidade de portadores de carga por área para um sistema 2D em $T = 0K$ é dada por:

$$n = g_s g_v \int_0^{k_F} \frac{(2\pi k_F)}{(2\pi)^2} dk = \frac{k_F^2}{\pi} \quad (2.15)$$

Assim,

$$k_F = \sqrt{n\pi} \quad (2.16)$$

Contudo, ao considerar a posição do último elétron ocupado, passa-se a tratar o sistema através da posição do elétron no nível de Fermi. Desta forma, podem-se fazer algumas considerações, tais que:

$$\varepsilon_F = \hbar v_F k_F = \hbar v_F \sqrt{n\pi} \quad (2.17)$$

onde n é densidade de portadores de carga (elétrons ou buracos). Como a densidade de portadores é controlada pela tensão de porta imposta pelo nosso sistema, pode-se obter a relação entre esta e a energia do último estado ocupado.

Todavia, para entender tal relação é necessário compreender, primeiramente, a relação entre a tensão de porta e a concentração de portadores de carga. Assim a densidade ou concentração de cargas n injetadas com a aplicação da voltagem de porta pode ser encontrada via equações de um capacitor de placas paralelas, como mostrado por:

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

onde Q é a carga total injetada no material; A é a área das placas (dada, em aproximação, pela área do grafeno $A = WL$, onde W é a largura e L o comprimento do canal de grafeno); e é a carga do elétron; C a capacitância do sistema e; V a tensão aplicada entre as placas do capacitor. A capacitância C por área, para o caso de um capacitor de placas paralelas, é dada por:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{d} \quad (2.19)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétricas do vácuo, e vale $\approx 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$; ϵ_{ox} é a constante dielétrica do SiO_2 , que vale 3.9; d é a distância entre as placas, ou seja, a distância entre o Si e o grafeno.

Logo, rearranjando as Equações 2.18 e 2.19, obtemos que:

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox} V}{e.d} \quad (2.20)$$

onde, por questão de conveniência chamaremos $\alpha = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{e.d}$, sendo que para $d \approx 300 \text{ nm}$, temos $\alpha \approx 7,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{V}^{-1}$. Logo, a concentração de portadores carga é dada por:

$$n = \alpha(V_G - V_{CNP}) \quad (2.21)$$

onde $(V_G - V_{CNP})$ é a tensão efetiva no material. Assim, a densidade de portadores de carga injetados sobre o grafeno é proporcional à tensão de porta aplicada no dispositivo.

Logo, assumindo que o grafeno não esteja dopado ($V_{CNP} = 0V$) a relação entre a energia do último estado ocupado e a tensão de porta é dada por:

$$\varepsilon_F = \hbar v_F \sqrt{\pi \alpha V_G} \quad (2.22)$$

Através desta relação, pode-se perceber que é possível varrer diferentes posições para o nível de Fermi, simplesmente aplicando um campo elétrico externo. Pois a energia deste nível apresenta-se como sendo proporcional a raiz quadrada da tensão de porta aplicada no dispositivo, como demonstrado pela Equação 2.22.

REFERÊNCIAS

- [1] A. K. Geim; K. S. Novoselov, *The rise of graphene*. **Nat. Mat.**. 6, 183-191, 2007.
- [2] K.S. Novoselov, *et al.*, *Two-dimensional atomic crystals*, **Proc. Nat. Acad. Sci. USA**. 102, 10451-10453, 2005.
- [3] K.S. Novoselov, *et al.*, *Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene*, **Nature**. 438, 197-200, 2005.
- [4] K. I. Bolotin *et. al.*, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. **Sol. St. Comm.** 146, 351-355, 2008.
- [5] B. T. Kelly, *Physics of graphite*. **Applied Science, London; Englewood, N**, 1981.
- [6] P. Blake, *et. al.*, *Making graphene visible*. **App. Phys. Lett.** 91, 063124, 2007.
- [7] A. Reina, *et. al.*, *Growth of large-area single and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces*. **Nano Research**. 2 (6), 509516, 2009.
- [8] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, **Nat. Nanotech.** 5, 574-578, 2010.
- [9] J. Hass, W.A. de Heer, E.H. Conrad, *The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene*, **J. of Phys. Cond. Matter**. 20, 323202, 2008.
- [10] M. Sprinkle, *et al.*, *Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC (0001) surface: structure and electronic properties*. **J. of Phys. D: Applied Physics**, 43: 374006, 2010.
- [11] P.Y. Huang *et al.*, *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts*, **Nature**. 469, 389-392, 2011.
- [12] G. Eda, *et. al.*, *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material*. **Nat. Nanotech.** 3, 270-274, 2008.
- [13] Coleman, J. N. *et al.* *Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials*. **Science** 331, 568–571, 2011.
- [14] S. Datta. *Quantum transport: atom to transistor*. **Cambridge University Press**. Pag. 113-142, 2006.
- [15] A. H. Castro Neto, *et. al.*, *The electronic properties of graphene*. **Reviews of Modern Physics**. 81 (1), 109-162, 2009.
- [16] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*. 1a ed.; Thomson Learning: United States of America, Vol. 1, p 848, 1976.
- [17] Arend van der Zande, *The structure and mechanics of atomically-thin graphene membranes*. Tese apresentada na Universidade de Cornell, para título de Doutor, 2011.
- [18] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin. *Production, properties and potential of Graphene*. **Carbon**, 48(8): 2127–2150, 2010.
- [19] K. S. Novoselov *et. al.*, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, **Science**. 306, 666-669, 2004.
- [20] Y. H. Wu, T. Yu, and Z. X. Shen., **J. of Appl. Phys.** 108(7), 071301, 2010.
- [21] M. J. Lee *et. al.*, *Characteristics and Effects of Diffused Water Between Graphene and a SiO₂ Substrate*. **Nano Research**. 5(10), 710-717, 2012.
- [22] X. Du, I. Skachko, and E. Y. Andrei, *Towards ballistic transport in graphene*. **Inter. J. of Modern Physics B**. 22 (25/26), 4579-4588, 2008.
- [23] S. N. Sze and K. K. NG, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, 3rd edition, 2009;
- [24] Y.-W. Tan, *et al.*, *Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene*, **Phys. Rev. Lett.** 99, 246803, 2007.
- [25] Y. Zhang, *et. al.*, *Origin of special charge inhomogeneity in graphene*. **arXiv: 0902.4793**, 2009.

3 – TEORIA DE TRANSPORTE ELÉTRICO E ESPALHAMENTO DE CARGA EM GRAFENO

Como visto nos Capítulos anteriores, o grafeno é um material formado por uma única camada de átomos de carbono. Assim, cada átomo de sua superfície está sujeita a condições externas aplicadas, fazendo este se tornar altamente sensível às mesmas. Além disso, como qualquer outro sistema metálico, a mobilidade eletrônica dos dispositivos de grafeno pode ser prejudicada por desordem. Todavia, as fontes de desordem em grafeno podem ser bem variadas, tais como: átomos ou moléculas adsorvidas, defeitos estruturais como vacâncias, sem contar a presença de impurezas externas.

Desta forma, neste Capítulo serão apresentadas algumas das principais fontes de espalhamento de carga em grafeno. Além disso, será demonstrada a contribuição imposta pelos diferentes centros espalhadores no transporte eletrônico de dispositivos de grafeno.

3.1 – INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NO TRANSPORTE ELÉTRICO

O grafeno foi primeiramente isolado sobre um substrato de SiO_2/Si [1], devido à facilidade de sua observação via microscopia óptica [2]. No entanto, isto não significa que o substrato escolhido seja o ideal para a obtenção de suas melhores propriedades elétricas. De fato, a qualidade das amostras de grafeno suportadas sobre substratos está diretamente ligada à qualidade do mesmo. Assim, ter um bom substrato possibilita a obtenção de amostras de alta qualidade. Desta forma, as propriedades eletrônicas do grafeno estão estreitamente ligadas ao substrato no qual a amostra está inserida.

Além do mais, é sabido que amostras de grafeno possuem a propriedade de conformar-se ao substrato usado. Logo, ao utilizar um substrato de SiO_2 que apresenta uma rugosidade de $\approx 3\text{Å}$, a folha de grafeno irá ajustar-se sobre o mesmo, não sendo possível obter uma amostra totalmente plana. Desta forma, o grafeno irá apresentar algumas desordens locais que irão trazer um impacto negativo sobre o seu transporte elétrico. Por exemplo, em algumas regiões tem-se a formação de ondulações e rugas, como se pode ver nas Figuras 3.1 (a) e (b). Tais imperfeições

funcionarão como centros espalhadores durante o transporte eletrônico, pois assim como qualquer outra impureza ou defeitos, irão funcionar como obstáculos durante a condução eletrônica.

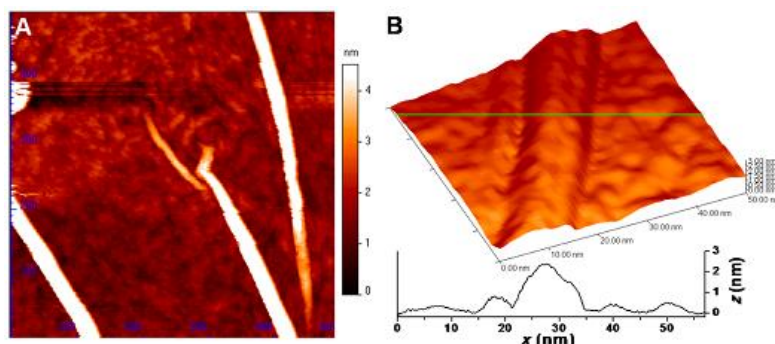


Figura 3.1: Imagem gerada por um Microscópio de tunelamento (STM). a) Imagem de uma folha de grafeno, as partes mais claras são as ondulações apresentadas pelo grafeno; b) Imagem topográfica tridimensional de uma estrutura ondulada de grafeno. Adaptada da [3].

Porém, as rugas e as ondulações não são as únicas responsáveis pelo espalhamento nos dispositivos de grafeno. Outro contribuinte para o espalhamento são as impurezas presentes no substrato, como demonstrado pela Figura 3.2. Tais impurezas são obtidas através da contaminação do substrato por átomos externos durante a sua confecção. Na figura é possível observar alguns pontos amarelos sobre o grafeno, que evidenciam a presença das mesmas presas ao substrato.

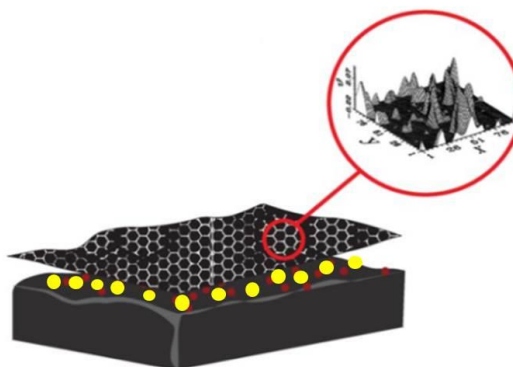


Figura 3.2: Modelo que apresenta as corrugações do grafeno bem como a posição das impurezas carregadas. Tais problemas prejudicam a qualidade do dispositivo, pois criam, especialmente, centros espalhadores não homogêneos. Adaptada de [4].

Portanto, é possível imaginar que cada impureza representa uma carga, assim, para cada carga é atribuído um potencial, e será este potencial que atuará no espalhamento eletrônico das amostras. Além disso, devido à presença destas impurezas no substrato, que podem ser negativas ou positivas, tem-se na superfície do grafeno a formação de regiões com diferentes concentrações e/ou portadores de carga, como demonstrado na Figura 3.3 (a). Desta maneira, na superfície do grafeno é

comum encontrar pequenas ilhas de cargas positivas (tipo- p) ou negativas (tipo- n), como é possível visualizar na Figura 3.3 (b).

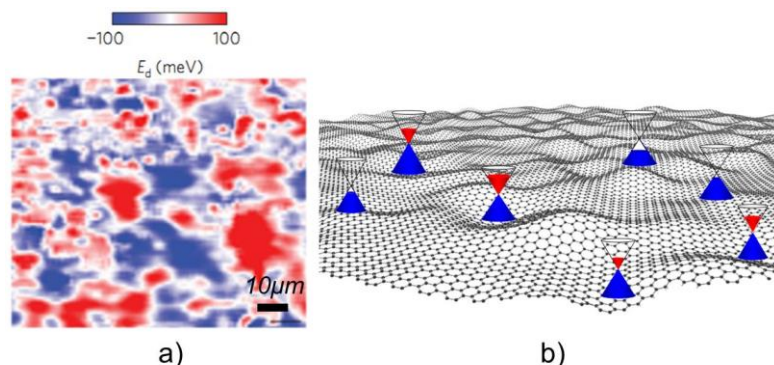


Figura 3.3: a) Mapa espacial da densidade de estados do grafeno sobre o SiO_2 . O mapa foi gerado pela medição do potencial de superfície no CNP em função da posição do grafeno [5]. b) Esquema da superfície da amostra de grafeno com diferentes dopagens pontuais. Os cones de Dirac representam a dopagem em cada ponto da amostra. Na figura, está sendo representada a dopagem por buracos (elétrons) em azul (vermelho).

Estas cargas presas são consideradas por muitos grupos como o principal centro espalhador eletrônico, limitando a mobilidade dos dispositivos de grafeno para valores da ordem de $10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [6-8]. Entretanto, além de diminuir a condutividade elétrica, tais ilhas possuem um papel de dopagem pontual da superfície do grafeno. Como resultado direto desta dopagem é possível observar mudanças significativas no transporte elétrico, principalmente em relação ao alargamento do platô do CNP [9] e a dependência linear da condutividade em função da concentração de portadores [10]. Além disso, a criação destas regiões influencia na magnitude do mínimo de condutividade. Logo esta é uma das razões da dificuldade de se encontrar o mínimo de condutividade para os dispositivos de grafeno [11].

Em resumo, o grafeno sobre o SiO_2 apresenta a sua mobilidade limitada pelas corrugações, impurezas, além das cargas armadilhadas no mesmo. Sendo assim, para que se consiga uma melhora da condutividade das amostras é necessário que se encontre soluções para a redução dos problemas apresentados. Desta forma, na seção a seguir serão apresentadas de maneira sucinta como se obter dispositivos de grafeno com um baixo grau de desordem e, conseqüentemente, melhores mobilidades eletrônicas.

Em nosso contexto, a palavra desordem está sendo empregada na descrição de um dispositivo de grafeno que possui inúmeras imperfeições. Dentre as quais destacamos: ondulações, rugas e defeitos no grafeno; além da presença de um alto índice de impurezas no substrato.

3.2 – DISPOSITIVOS DE BAIXA DESORDEM

Dispositivos de grafeno sobre o SiO_2 mostram-se altamente desordenados, apresentando uma atuação muito inferior à esperada por suas propriedades eletrônicas intrínsecas. Diante a isso, uma solução natural é que seja feita a retirada ou até mesmo troca do substrato utilizado. Sendo assim, algumas técnicas permitem a melhoria no grau de desordem de tais dispositivos, possibilitando o aumento da mobilidade em algumas ordens de grandeza.

A suspensão de grafeno tem sido uma técnica altamente usada por muitos grupos e tem apresentado elevado sucesso na melhora das mobilidades. Compreende-se por suspensão o processo de retirada de parte (ou todo) do substrato utilizado na região abaixo do grafeno. Esta técnica possibilita uma melhora considerável na condutividade do mesmo, apresentando valores de mobilidades superiores a $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, mesmo em temperatura ambiente [12,13]. Entretanto, tais estruturas suspensas apresentam algumas limitações durante a sua fabricação, tais como: fatores geométricos e de espaçamento entre contatos, sem contar o fato de ser um dispositivo muito instável mecanicamente, podendo colapsar facilmente. Desta maneira, uma nova técnica que não apresente tais inconvenientes se faz necessário.

Uma solução encontrada, até então, foi a troca do substrato de óxido de silício, por Nitreto de Boro (BN). O BN é um isolante inerte, sem defeitos, atômicamente plano e com um elevado valor de banda proibida (5,97 eV). Além do mais, também apresenta uma estrutura de rede hexagonal, com parâmetro de rede de 1,44 Å, possibilitando ao grafeno apresentar-se com ótimas propriedades eletrônicas e rugosidades de sua superfície inferiores as encontradas sobre o SiO_2 , como mostrado pela Figura 3.4 (a). Esta troca permitiu as amostras apresentarem-se com valores de mobilidade de até 140.000 cm^2/Vs em $T \approx 300\text{K}$ [14].

Semelhantemente ao obtido via suspensão, as amostras de grafeno sobre o BN apresentam um menor número de ilhas de cargas, como é possível visualizar na Figura 3.4 (b). No entanto, diferentemente dos dispositivos suspensos, amostras suportadas em BN não apresentam as limitações geométricas, nem a instabilidade estrutural. Logo, é possível a confecção de dispositivos de qualquer geometria e tamanho sem o problema do colapso do grafeno sobre o óxido. Desta maneira, tais técnicas possibilitam a obtenção de amostras de elevada qualidade e desempenho.

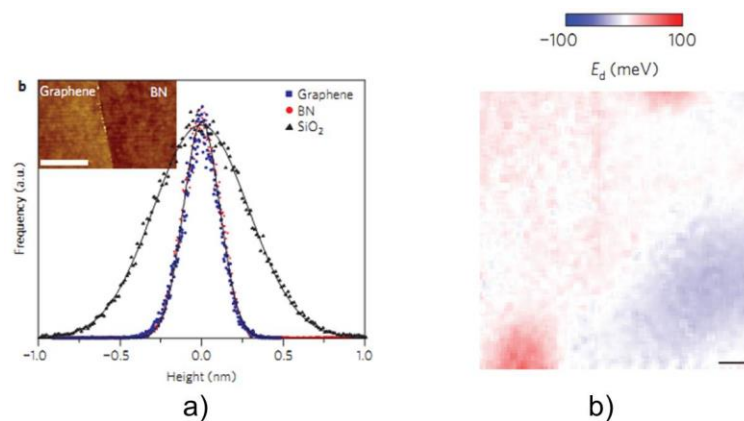


Figura 3.4: a) Histograma da dispersão de altura (rugosidade da superfície) medida por Microscopia de Foça Atômica para: SiO₂ (triângulos pretos), BN (círculos vermelhos), e Grafeno sobre o BN (quadrados azuis); b) Mapa espacial da densidade de estados do grafeno sobre o BN. O mapa foi gerado pela medição do potencial de superfície no CNP em função da posição do grafeno sobre o óxido. Barra de escala é de 10nm [5].

Portanto, definir os mecanismos de espalhamento que limitam as propriedades de transporte do material é uma tarefa complicada, entretanto extremamente relevante. Diante disso, na próxima seção serão introduzidos alguns dos mecanismos de espalhamentos mais estudados, os quais são reconhecidos por apresentarem papéis fundamentais no estudo do transporte eletrônico em dispositivos de grafeno.

3.2 – TRANSPORTE DIFUSIVO EM GRAFENO

Uma das teorias utilizadas em Estado Sólido para explicar a condução nos materiais é baseada no transporte difusivo de elétrons, ou seja, o livre caminho médio é menor do que o comprimento da amostra. Isto ocorre devido a uma série de espalhamentos sofridos durante o movimento do elétron na rede. Além disso, nesta teoria também estamos tratando sistemas em altas concentrações de portadores ($n \gg n_i$, sendo n_i a densidade de impurezas presentes). Mais especificamente, podemos afirmar que essa teoria corresponde a uma extensão do modelo inicial e clássico de Drude [15].

Portanto, a teoria usada para descrever os efeitos nas amostras de grafeno em tal regime é a Teoria de Transporte de Boltzmann [16]. Esta teoria é capaz de explicar inúmeras relações que o modelo inicial era falho, tal como: a influência dos centros espalhadores, livre caminho médio não ser constante, além do fato de mobilidade dos portadores de carga ser independente da concentração de portadores (ser constante). Além disso, aliou-se ao fato de que J. H. Chen e colaboradores ter demonstrado

experimentalmente ser possível a alteração das propriedades eletrônicas de um dispositivo de grafeno através da dopagem por impurezas externas [17].

Assim, com os devidos ajustes externos é possível descrever as propriedades eletrônicas do grafeno por meio desta teoria. Desta forma, na seção a seguir será apresentado de forma sucinta o modelo de transporte de Boltzmann, seguindo pelos principais mecanismos de espalhamentos encontrados nos dispositivos de grafeno.

3.2.1 – TEORIA DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN

A Teoria de Transporte de Boltzmann é uma aproximação semi-clássica, na qual se descreve o movimento do elétron no interior de uma banda enquanto sofre espalhamento ao longo do tempo. Assim, iremos apresentar de modo sucinto o modo como os portadores de carga no material sofrem espalhamento segundo tal teoria.

Os portadores de carga dentro de um metal ou semicondutor podem ser afetados devido à aplicação de agentes externos, tais como: campos elétricos, temperatura, entre outros. Consequentemente, estes poderão ser espalhados por ação de impurezas, imperfeições das redes, fônons, etc... Logo, todos estes efeitos devem ser relacionados e balanceados uns com os outros, de maneira a ter uma compensação entre os efeitos, a fim de descrever o transporte eletrônico em qualquer material.

Assim sendo, o modelo de Boltzmann tenta estabelecer uma equação que descreve a função de distribuição dos elétrons sob a ação de perturbações externas. Essa função será resolvida através do cálculo de um desvio da função distribuição no equilíbrio. No equilíbrio a distribuição de Fermi-Dirac que é dada como sendo:

$$f_K^0(\varepsilon(\vec{k})) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_K - \varepsilon_F}{K_B T}} + 1} \quad (3.1)$$

onde ε_K é a energia do vetor de onda no estado \vec{k} ; ε_F é a energia do nível de Fermi; K_B é a constante de Boltzmann; T é a temperatura. Esta equação apresenta uma dependência do vetor de onda \vec{k} e de ε_k , logo ela independe das colisões e do tempo. Todavia, a função de distribuição fora do equilíbrio apresenta dependência em relação do vetor de onda, tempo e das colisões. Pois à medida que causamos uma perturbação do sistema, geramos mudanças na posição dos elementos, além de proporcionar um maior índice de colisões em um determinado tempo.

No entanto, para encontrar a relação da variação temporal da função de distribuição fora do equilíbrio, devem-se levar em conta diferentes aspectos: movimento de difusão dos elétrons, atuação de campos externos e processos de espalhamento. Desta maneira, a equação de Boltzmann afirma que para qualquer ponto \vec{k} no estado fundamental devem-se somar a contribuição de todas as partes. Além disso, a soma das suas derivadas deverá ser nula para um estado estacionário. Assim, tem-se [16]:

$$\left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{\text{Difusão}} + \left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{\text{Campos}} + \left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{\text{Espalhamento}} = 0 \quad (3.2)$$

sendo que cada termo da Equação 3.2 reflete a evolução temporal do sistema devido a cada agente externo atuante. Resolvendo cada parte em separado e usando a condição da soma ser nula para um estado estacionário, tem-se a expressão para a Equação de Boltzmann na forma geral [16]:

$$-\vec{v}_K \nabla_r f(\vec{r}, \vec{k}, t) - \frac{e}{\hbar} (\vec{E} + \vec{v}_K \times \vec{B}) \nabla_K f(\vec{r}, \vec{k}, t) = - \left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{\text{Espalhamento}} \quad (3.3)$$

onde \vec{v}_K é velocidade dos portadores e dada por $\vec{v}_K = \frac{d\varepsilon_K}{dk}$; e é a carga do elétron; \hbar é a constante de Planck; \vec{E} e \vec{B} são os campos elétricos e magnéticos, respectivamente.

Pelo fato de a função distribuição não estar muito afastada do ponto do equilíbrio, pode-se descobrir qual é o desvio entre as funções distribuições, ou seja:

$$g(\vec{k}) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_K^0 \quad (3.4)$$

sendo $g(\vec{k})$ o desvio da função distribuição; $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ e f_K^0 é a função distribuição fora do equilíbrio e no equilíbrio, respectivamente.

Assim, inserindo a Equação 3.4 em 3.3 e fazendo algumas aproximações, tais como: ausência de campo magnético e homogeneidade no espaço real. Obtém-se a equação de Boltzmann para o caso de campo elétrico externo.

$$-\vec{v}_K \frac{\partial f_K^0}{\partial \varepsilon_K} e\vec{E} = - \int [f_{K'}(1-f_K) - f_K(1-f_{K'})] W_{K'} \frac{d^3 k'}{4\pi^3} \quad (3.5)$$

Esta equação apresenta dependência com a probabilidade dos estados \vec{k} e \vec{k}' estar ou não ocupados. Além da taxa de transição intrínseca ($W_K^{K'}$) de um elétron ir de um estado ocupado para um desocupado, ou vice-versa.

A dificuldade para resolver esta equação está baseada no termo do espalhamento, pois ela depende da razão de transição entre os estados. Porém, seguindo a aproximação de Relaxação do Tempo Independente, a solução se dá de maneira facilitada. Esta aproximação mostra que a taxa com que a função distribuição perturbada retorna ao valor de equilíbrio é proporcional ao desvio da mesma, segundo:

$$g_K(t) = g_K(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.6)$$

onde $g_K(0)$ é o desvio da função distribuição para $t=0$; τ é tempo de relaxação da perturbação.

Neste tratamento, assume-se que o espalhamento após ser desligado o campo elétrico tem o papel de trazer a função distribuição de uma situação de não equilíbrio para a de equilíbrio. Logo, quando a aproximação do tempo de relaxação é válida, tem-se [18]:

$$g_K = -\left[\frac{\tau(\varepsilon_K)}{\hbar}\right] e\vec{E} \cdot \vec{v}_K \frac{\partial f_K^0}{\partial \varepsilon_K} \quad (3.7)$$

com τ dado por:

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon_K)} = n_i \int d\theta \int \frac{d^2 k'}{(2\pi)^2} W_K^{K'} [1 - \cos \theta_{K,K'}] \quad (3.8)$$

onde $\theta_{K,K'}$ é o ângulo de espalhamento entre os vetores de ondas \vec{k} e \vec{k}' ; n_i é a concentração de impureza por unidade de área;

Na Equação 3.8, a taxa de transição intrínseca $W_K^{K'}$ é dada por:

$$W_K^{K'} = 2\pi \left| \langle V_{K,K'} \rangle \right|^2 \frac{1}{v_F} \delta(\varepsilon_K - \varepsilon_{K'}) \quad (3.9)$$

onde $\langle V_{K,K'} \rangle$ é o elemento de matriz do potencial espalhador associado ao sistema, definido como:

$$\langle V_{K,K'} \rangle = \int dr \psi_{K'}^*(\vec{r}) U_S(\vec{r}) \psi_K(\vec{r}), \quad (3.10)$$

com $U_s(r)$ sendo o potencial espalhador relativo ao centro espalhador analisado, em outras palavras, a perturbação do sistema; $\Psi_k(\vec{r})$ é a autofunção do Hamiltoniano não perturbado, ou seja, da folha de grafeno livre de impurezas e imperfeições.

Portanto, segundo a teoria de Boltzmann pode-se obter, para o grafeno, que a condutividade é dada por:

$$\sigma = \left(\frac{e^2}{h} \right) \left(\frac{2\varepsilon_F \langle \tau \rangle}{\hbar} \right) \quad (3.11)$$

Ou, reescrevendo em função da densidade de estados:

$$\sigma = \frac{e^2 v_F^2}{2} D(\varepsilon_F) \langle \tau \rangle \quad (3.11)$$

Onde por definição $l \equiv v_F \tau$ é o livre caminho médio dos espalhamentos.

Em suma, para ter uma visão geral dos cálculos desenvolvidos, precisa-se conhecer o tipo de potencial espalhador, com isso insere-se o mesmo na Equação 3.10, que por sua vez é substituída na Equação 3.9, onde o seu resultado será usado na Equação 3.8 para o cálculo do tempo de relaxação. Na última etapa é feita a média deste tempo e então inserida na Equação 3.11 a fim de obter a condutividade. Por fim, com esta é possível usar tal grandeza para relacionar às demais variáveis de interesse, tais como: mobilidade, resistividade, etc.

3.3 – MECANISMOS DE ESPALHAMENTO

Em contraste com o modelo ideal e teórico, o grafeno obtido experimentalmente pode apresentar defeitos e imperfeições estruturais [19], impurezas adsorvidas em sua estrutura [17] e interagir com o substrato [20]. Assim, tais efeitos irão comporta-se como perturbações do sistema, contribuindo na alteração das suas propriedades eletrônicas. Primeiramente, eles irão atuar introduzindo uma inhomogeneidade espacial de densidades de portadores, seguindo pela atuação como fontes de centros espalhadores que contribuirão para a diminuição do livre caminho médio do grafeno e, conseqüentemente, queda da sua condutividade [21].

As impurezas não apenas induzem ilhas de cargas, mas também funcionam como fontes adicionais de centros de espalhamento. Porém, entre elas podemos fazer uma distinção de impurezas neutras e carregadas. Impurezas neutras são entendidas como sendo defeitos locais da rede (vacâncias) e/ou modificações da distância de ligações entre carbonos. Tais impurezas neutras produzem os chamados potenciais

de curto alcance e por isso, são conhecidos como espalhadores de curto alcance. No entanto, a situação mostra-se distinta para impurezas carregadas. Estas podem atuar como centros doadores ou receptores de carga, além de produzirem um potencial de longo alcance, ou também conhecido como potencial Coulombiano. Assim, são conhecidos como centros espalhadores de longo alcance. Tais potenciais podem aparecer no sistema como resultado de dopagem molecular intencional (adsorção de moléculas) ou não intencional (resíduos de materiais durante a produção da amostra) ou impurezas do substrato e ambiente.

Desta forma, os mecanismos de espalhamento em grafeno mais discutidos na literatura envolvem: Espalhamento Coulombiano por impurezas carregadas (cargas armadilhadas no substrato) [22]; Espalhamento de Curto Alcance (defeitos, átomos adsorvidos na rede) [18]; Corrugações e ondulações da superfície do grafeno [3]; além disso, podem envolver os fônons do grafeno e substrato [20].

Assim, pesquisadores do mundo todo tem feito um grande esforço na tentativa de explorar os mecanismos de transporte no grafeno em sua forma mais completa. Portanto, nas seções a seguir serão apresentados uma introdução teórica destes processos de espalhamento e os efeitos ocasionados pelos mesmos nas medidas de transporte.

3.3.1 – ESPALHAMENTO DE LONGO ALCANCE

O espalhamento de longo alcance é formado, basicamente, devido à existência de impurezas carregadas localizadas no interior do substrato ou sobre a superfície do grafeno. Além disso, tais impurezas apresentam efeitos drásticos sobre as propriedades de transporte do grafeno. Diante a isso, muitos grupos [4,23] têm mostrado teoricamente que tais centros espalhadores carregados (*ic*), aplicados na teoria de transporte de Boltzmann, produzem uma condutividade linear em relação à densidade de portadores de carga (*n*), o que gera uma mobilidade independente de *n* e inversamente proporcional a densidade de impurezas (*n_{imp}*), segundo:

$$\sigma_{Ci}(n) = C_{ic} e \left| \frac{n}{n_{imp}} \right| \quad (3.13)$$

onde C_{ic} é uma constante; e é a carga do elétron. Sendo o potencial, descrito por tal impureza com uma carga Q , dado por $U_s(\vec{r}) = eQ/4\pi\epsilon_0\epsilon_r r$. Na Figura 3.5 pode-se visualizar o comportamento do potencial em função da distância (r):

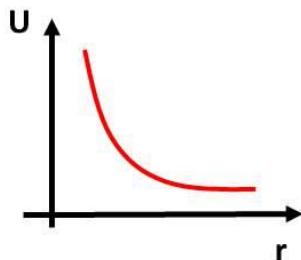


Figura 3.5: Esquema ilustrativo do comportamento de um potencial Coulombiano ou de longo alcance dada por $U_s(\vec{r}) = 1/|r|$.

Assim, ao comparar a Equação 3.13 com a Equação 2.10 é possível observar que a mobilidade é dada por $\mu = C_{ic}/n_{imp}$. Portanto, pode-se afirmar que a mobilidade eletrônica independe da concentração de portadores. Ainda, observa-se que a mesma apresenta uma relação inversamente proporcional a concentração de impurezas n_{imp} . O valor da constante C_{ic} foi determinada por Hwang e colaboradores como sendo $\approx 5 \times 10^{15} \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [22].

Logo, pela relação descrita acima é possível obter uma importante observação em relação ao espalhamento por impurezas carregadas, que é a diminuição da mobilidade dos portadores no grafeno à medida que o número de centros espalhadores carregados aumenta. No entanto, vale ressaltar que esta dependência linear é obtida apenas altas densidades de portadores ($n \gg n_{imp}$, ou seja, $10^{12} > 10^{10}$).

Um trabalho que comprova a veracidade desta expressão está sendo mostrado na Figura 3.6 (a). Este trabalho consistiu em realizar a dopagem de uma amostra de monocamada de grafeno através de íons de Potássio (K^+). Neste estudo foi avaliado o dispositivo “intrínseco”, seguido de vários intervalos de dopagem com K^+ . Em (a) é evidenciada a dependência da condutividade em função da voltagem de porta para o grafeno. Através da mesma, comprova-se a observação anterior que à medida que a densidade de impurezas aumenta, a mobilidade eletrônica diminui. Já em (b) está sendo demonstrado o caráter linear da mobilidade em função dos números de centros espalhadores. Além disso, através da inclinação da curva é possível obter o valor de C_{ic} .

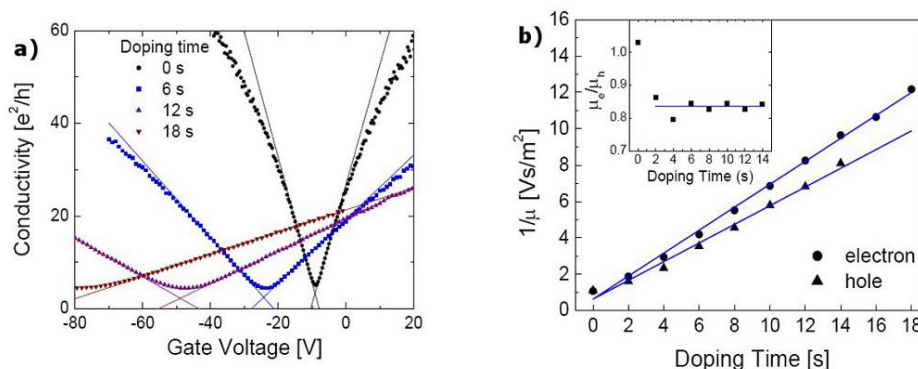


Figura 3.6: a) Gráfico da condutividade ($\sigma(n)$) em função da voltagem de porta para a amostra pura (intrínseca) e outras três diferentes concentrações de K^+ ; b) Inverso da mobilidade de elétrons e buracos versus o tempo de dopagem [17]. Mostrou que a condutividade do material poderia variar devido a diferentes níveis de concentrações sobre o grafeno.

Entretanto, este não foi o trabalho pioneiro no estudo de adsorção de moléculas gasosas. F. Schedin e colaboradores haviam realizado um experimento semelhante de adsorção de moléculas de NO_2 sobre uma monocamada de grafeno [24]. No entanto, assim como está sendo demonstrada na Figura 3.7, o experimento de adsorção de NO_2 sobre o grafeno não causou nenhuma variação significativa nas mobilidades dos portadores de carga do grafeno. Eles observaram apenas uma variação na dopagem da amostra, tipo- p , à medida que o número de impurezas era aumentado. Assim, a relação apresentada pela equação 3.13 não se faz válida.

Todavia, os resultados apresentados pelo grupo se mostram duvidosos à medida que a amostra utilizada apresentava resíduos de polímero, além da presença de moléculas de água adsorvida sobre a superfície do grafeno. Tais elementos podem funcionar como inibidores da interação, dificultando a visualização de qualquer efeito adicional.

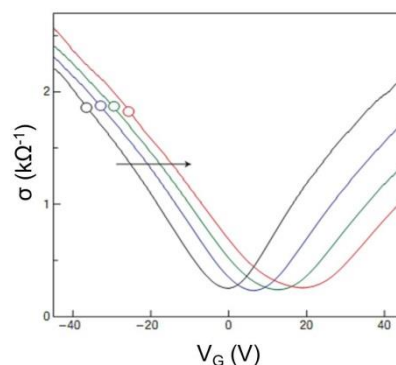


Figura 3.7: Gráfico da condutividade versus tensão de porta para uma monocamada de grafeno diante a presença de moléculas de NO_2 . Mobilidade de portadores de carga praticamente constante com o aumento da dopagem química tipo- p [24].

Por conseguinte, a partir dos resultados obtidos por J. H. Chen *et. al.*, [17] podem ser ressaltados alguns aspectos importantes: a condutividade passa de um

caráter sub-linear para um caráter mais linear com o aumento das impurezas; a mobilidade eletrônicas diminui com o aumento da dopagem, visualizada pela redução da inclinação das curvas; a posição do CNP é deslocada para tensões de porta mais negativas, houve um dopagem tipo-*n* devido ao elétron doado pelo K; além disso, a posição do mínimo de condutividade é alterada. Essas características demonstram bem o fato de os dopantes se comportarem como centros espalhadores carregados que alteram drasticamente o transporte no grafeno.

3.3.2 – ESPALHAMENTO DE CURTO ALCANCE

Stauber e colaboradores [25] propuseram que impurezas com potenciais de curto alcance, tais como vacâncias ou defeitos originariam estados próximos ao CNP, em outras palavras, possuiriam estados no meio do *gap* do sistema. Além disso, apresentariam valores de energias próximas à $\pm 30\text{meV}$. Assim, à medida que se aplica uma tensão de porta nos dispositivos, ou seja, variamos a posição do nível de Fermi do grafeno, é provável que em determinado momento este nível toque ou cruze um destes estados da impureza. Diante disso, a condução sofreria um espalhamento por tal centro, que teria um estado com uma energia igual ou próxima ao portador de carga.

Logo, quando esta condição é imposta, é possível definir tal impureza como sendo um espalhador ressonante. Na Figura 3.8 (a) pode-se ver um gráfico da densidade de estados de uma monocamada de grafeno, seguido pelo efeito de centros ressonantes (átomos adsorvidos), Figura 3.8 (b). É possível observar através de (a) que há um aumento no número de estados próximo ao nível de Fermi do grafeno, a medida que a concentração de impurezas aumenta.

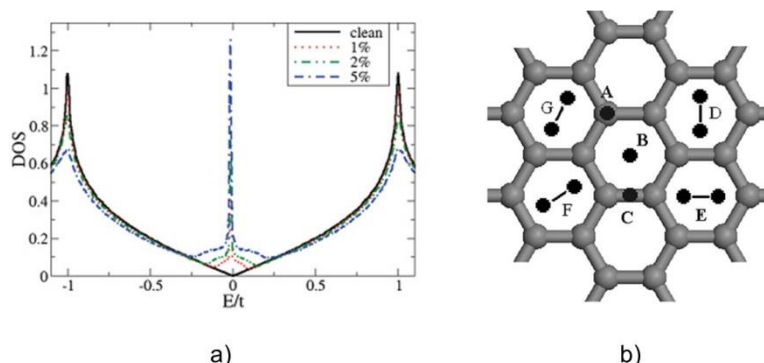


Figura 3.8: a) Efeito de centros ressonantes na densidade de estados de uma monocamada de grafeno. Os cálculos foram realizados para diferentes concentrações das impurezas: 1, 2 e 5% de átomos adsorvidos por carbono [26]. b) Região de grafeno coberta por diferentes átomos/moléculas adsorvidas em diferentes sítios do grafeno [27]. Figuras adaptadas.

Desta forma, centros ressonantes podem ser modelados segundo um poço de potencial circular de raio R_0 , de acordo com $U_s(\vec{r}) = R_0\delta(\vec{r})$ e representado pela Figura 3.9. Portanto, a utilização deste tipo de potencial espalhador, somado a teoria de transporte de Boltzmann resulta em uma condutividade com um comportamento sub-linear em função da densidade de portadores, descrita por:

$$\sigma_d(n) = \frac{2e^2}{\pi\hbar} \frac{n}{n_d} \ln^2(\sqrt{\pi m} R_0) \quad (3.14)$$

onde n_d é a densidade de defeitos de vacâncias. R_0 é o raio da vacância, este se apresenta da ordem do comprimento de ligação C-C no grafeno.

A Equação 3.14 apresenta-se de maneira semelhante à Equação 3.13 com exceção do termo logaritmo sobre a concentração de portadores, e é justamente este termo que gera o comportamento sub-linear da condutividade em relação à concentração de portadores. Ainda, ao comparar a Equação 3.14 com a Equação 2.10 é possível observar mais uma vez que a mobilidade eletrônica não apresenta dependência com a concentração de portadores de carga induzidas pela tensão de porta.

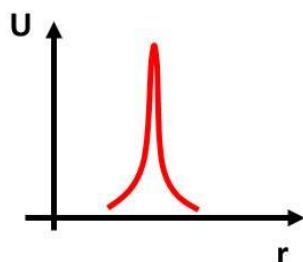


Figura 3.9: Esquema ilustrativo do comportamento de um potencial Delta ou de curto alcance dada por $U_s(\vec{r}) = R_0\delta(\vec{r})$.

Além disso, é importante se destacar alguns pontos importantes a respeito do espalhamento de potenciais de curto alcance: exercem uma fraca influência sobre o mínimo de condutividade do grafeno [28]; é o processo espalhador dominante para baixas concentrações de portadores e dispositivos de alta mobilidade [27].

3.3.3 – ESPALHAMENTO POR FÔNONS

É sabido que monocamadas de grafeno são estruturas 2D, como demonstrado no Capítulo 2. Entretanto, ao olhar para a relação de número de fônons, este material se comporta como sendo 3D. Isto se deve ao fato de este apresentar, além dos modos longitudinais e transversais que já eram esperados encontrar em estruturas 2D, um

modo de vibração no plano z . Tais fônons são conhecidos como Flexurais e são ocasionados pela vibração dos orbitais p_z do átomo para fora do plano [18].

Entretanto, nos dispositivos suportados não se tem apenas os fônons do grafeno, possuem também os fônons do substrato utilizado. Além disso, ao utilizar um substrato qualquer para dar suporte ao grafeno, proporciona-se uma perda de energia dos fônons do mesmo para o óxido. De modo que a influência dos fônons do grafeno passa a ser irrelevante em relação aos do substrato. Todavia, devem-se levar em consideração os fônons do grafeno em trabalhos com dispositivos suspensos [29]. Portanto, como nosso estudo se deu em dispositivos suportados, estaremos considerando apenas a influência dos fônons do SiO_2 no espalhamento eletrônico.

Os fônons do substrato são centros espalhadores que apresentam um grande impacto no transporte eletrônico de amostras de grafeno. Pois, na ausência de centros externos, tais como impurezas ou defeitos, são estes os responsáveis pela limitação da mobilidade para uma determinada temperatura finita [30].

Diante disso, K. I. Bolotin e colaboradores demonstram esta forte dependência da temperatura (T) no processo de espalhamento eletrônico para amostras suspensas [31], enquanto que Y. W. Tan e colaboradores observaram os mesmos efeitos, entretanto desta vez em amostras suportadas em SiO_2 [32]. Nestes trabalhos é possível observar os efeitos ocasionados pela variação da temperatura, porém tal efeito se mostra distinto para situações de alta e baixa densidade de portadores. Para altas densidades, a condutividade do grafeno exibiu um comportamento tipicamente metálico, isto é, apresentou uma redução de seu valor à medida que T aumentava; Já para baixas concentrações, próximo ao CNP, a condutividade do grafeno apresentou um caráter não metálico, ou seja, a mesma diminuía com a redução da temperatura.

Além destes, outros trabalhos além de enfatizarem a importância dos fônons no transporte elétrico, demonstraram para o caso do SiO_2 , que a energia dos dois modos de vibração mais intensos ocorrem para energias próximas à $\hbar\omega \approx 59$ e 155 meV [20,33]. Logo, a partir destas informações é possível supor os reais danos que o espalhamento por fônons podem acarretar no estudo da condutividade das amostras de grafeno.

Portanto, desenvolver e entender os mecanismos de espalhamento em amostras de grafeno é um processo árduo. No entanto, é inteiramente necessário para que se consiga compreender as distintas respostas elétricas dos dispositivos diante as diferentes situações impostas. Assim, nos próximos Capítulos estaremos apresentando e discutindo um estudo de interação entre uma monocamada de grafeno suportada em SiO_2 e moléculas de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- [1] K.S. Novoselov, *et al.*, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, **Science**. 306, 666-669, 2004.
- [2] P. Blake, *et al.*, *Making graphene visible*. **App. Phys. Lett.** 91, 063124, 2007.
- [3] K. Xu, P. Cao, and J. R. Heath., *Scanning Tunneling Microscopy Characterization of the Electrical Properties of Wrinkles in Exfoliated Graphene Monolayers*. **Nano Lett.** 9, 4446 - 4451, 2009.
- [4] S. Adam *et al.*, *A self-consistent theory for graphene transport*. **PNAS**, 104, 18392-18397, 2007.
- [5] J. Xue, *et al.*, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride*. **Nat. Mat.** 10, 282 - 285, 2011.
- [6] Das Sarma, *et al.*, *Electronic transport in two dimensional graphene*. **Rev. Mod. Phys.** 83, 2011.
- [7] T. Ando. *Screening effect and impurity scattering in monolayer graphene*. **J. Phys. Soc. Jpn.** 75, 2006.
- [8] K. Nomura and A. H. MacDonald. *Quantum transport of massless Dirac fermions*. **Phys. Rev. Lett.** 98, 2007.
- [9] J. C. Meyer, *et al.*, *On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes*. **Sol. St. Comm.** 143, 101, 2007.
- [10] J. Yan, and M. S. Fuhrer. *Correlated Charged Impurity Scattering in Graphene*. **Phys. Rev. Lett.** 107, 206601 (5), 2011.
- [11] Y. Zhang, *et al.*, *Origin of Spatial Charge Inhomogeneity in Graphene*. **Nat. Phys.** 5, 722, 2009.
- [12] X. Du, I. Skachko, A. Barker e E. Y. Andrei, *Approaching ballistic transport in suspended graphene*. arXiv:0802.2933.
- [13] K. I. Bolotin *et al.*, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. **Sol. St. Comm.** 146, 351-355, 2008.
- [14] C. R. Dean *et al.*, *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*. 5, 722 - 726, 2010.
- [15] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*. 1a ed.; Thomson Learning: United States of America, Vol. 1, p 848, 1976.
- [16] J. Singh. *Electronic and Optoelectronic properties of semiconductor structures*. Cambridge 2003.
- [17] J.H. Chen, *et al.*, *Charged-Impurity Scattering in Graphene*, **Nature Physics**, 4, 377, 2008.
- [18] A. H. Castro Neto *et al.*, *The electronic properties of graphene*. **Rev. Mod. Phys.** 81, 109, 2009.
- [19] J.H. Chen, *et al.*, *Defect scattering in graphene*, **Phys. Rev. Lett.** 102(23) 236805, 2009.
- [20] F. Fratini and F. Guinea. *Substrate-limited electron dynamics in graphene*. **Phys. Rev. B.** 77, 195415-6, 2008.
- [21] F. Giannazzo, V. Raineri, e E. Rimini, *Lateral homogeneity of the electronic properties in pristine and ion-irradiated graphene probed by scanning capacitance spectroscopy*. **Nano. Res. Lett.**, 6 (1). 1-8.2, 247, 2011.
- [22] E. H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma. *Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers*. **Phys. Rev. Lett.** 98, 186806-4, 2007.
- [23] N. M. R. Peres, *The transport properties of graphene: An introduction*, **Rev. Mod. Phys.**, 82, 2673, 2010.
- [24] F. Schedin *et al.*, *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. **Nature Materials**. 6, 652-655, 2007.
- [25] T. Stauber, N. M. R. Peres and F. Guinea, *Electronic transport in graphene: A semi-classical approach including midgap states*, **Phys. Rev. B**, 76, 205423, 2007.
- [26] A. Ferreira *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.
- [27] T. O. Wehling, *et al.*, *Resonant scattering by realistic impurities in graphene*. **Phys. Rev. Lett.** 105, 056802, 2010.
- [28] J. -H. Chen *et al.*, *Diffusive charge transport in graphene on SiO₂*. **Sol. St. Comm.** 149, 1080-1085, 2009.
- [29] C. N. Lau, W. Bao and J. Velasco Jr. *Properties of suspended graphene membranes*. **Mat. Today**, 15, 238-245, 2012.
- [30] D. R. Cooper, *et al.*, *Experimental review of graphene*. arXiv: 1110.6557v1, 2011.

- [31] M. I. Katsnelson e A. K. Geim, *Electron scattering on microscopic corrugations in graphene*, **Phil. Trans. R. Soc. A**, 366, 195, 2008.
- [32] Y.-W. Tan, Y. Zhang, H. L. Stormer e P. Kim, *Temperature dependent electron transport in graphene*, **The European Physical Journal - Special Topics**, 148, 15 2007.
- [33] M. V. Fischetti, D. A. Neumayer, e E. A. Cartier, *Effective electron mobility in Si inversion layers in metal-oxide-semiconductor systems with high-k insulator: The role of remote phonon scattering*, **J. Appl. Phys.** 90, 4587, 2001.

4 – PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de grafeno foram preparadas através do método de clivagem micromecânica de flocos de grafite natural [1]. Desta maneira, os passos de preparação da amostra, fabricação dos dispositivos e a caracterização elétrica dos mesmos serão descritos nas próximas seções.

4.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O processo de preparação de amostras é umas das etapas mais importantes para a obtenção de dispositivos de elevado desempenho, pois é neste momento que se define a qualidade da amostra a ser utilizada. Portanto, dispositivos confeccionados com baixo grau de impurezas e imperfeições apresentarão em seu estado final boas respostas eletrônicas.

O primeiro passo no processo de fabricação de amostras é a preparação dos substratos onde serão depositados os flocos de grafeno e grafite. O substrato consiste em uma camada de Si altamente dopada tipo-*p*, que apresenta uma baixa resistividade, funcionando como um metal e por uma camada de 300nm do isolante SiO₂ que é crescida sobre a camada de Si.

Porém, é sabido que após a clivagem e manuseio do substrato, resíduos de materiais podem ser acumular sobre a sua superfície funcionando como contaminantes das amostras. Assim, é necessário seja efetuada a limpeza de tal superfície. O processo de limpeza consiste em um tratamento de 7 minutos em uma câmara de Plasma de Oxigênio ou através de um tratamento térmico em um forno a uma temperatura de 1000°C por 30 minutos. Tais processos são fundamentais para a obtenção de grafeno sobre o óxido, pois a extrema limpeza do óxido possibilita uma melhora na aderência dos flocos carbônicos sobre a superfície.

Em seguida, voltamos à atenção em como obter grafeno. O método para se conseguir amostras de grafeno consiste em esfoliar repetidas vezes um floco de grafite, de modo a realizar a descamação do mesmo, tentando obter flocos mais finos, como demonstrados pela Figura 4.1. Após tal procedimento, é feito o processo de transferência para o substrato, no qual a fita é pressionada sobre o óxido por cerca de 1 minuto, a fim que se consiga obter algumas amostras de mono, bi e multicamadas de grafeno.

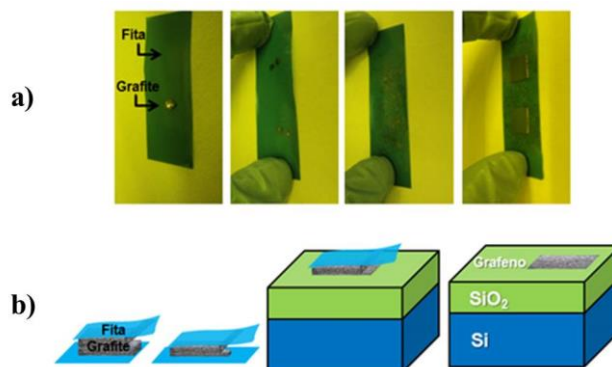


Figura 4.1: a) Imagem real e b) Ilustrativa do processo de esfoliação do grafite por clivagem micromecânica. O grafite é esfoliado com a fita adesiva repetidas vezes. Logo, o floco de grafite irá tornando-se gradativamente mais fino, ou seja, com poucas camadas. A última clivagem é realizada sobre o substrato limpo pelo tratamento de limpeza, deixando flocos de grafeno e poucas camadas espalhadas aleatoriamente sobre o mesmo; finalmente é feita a localização de mono, bi ou multicamadas de grafeno, via microscopia óptica, Figura 4.2.

Após ter pressionado a fita sobre o substrato, faz-se uso do microscópio óptico a fim de localizar a posição dos flocos de interesse, seja ele mono, bi ou demais camadas de grafeno. No microscópio óptico, é possível observar as diferenças entre as tonalidades de cores, para uma ou mais camadas, como podemos observar na Figura 4.2. Se necessário, é possível realizar uma análise mais criteriosa, através da Espectroscopia Raman e a Microscopia de Força Atômica (AFM) a fim de confirmar as análises anteriores.

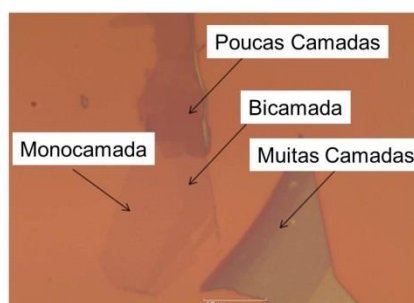


Figura 4.2: Grafeno esfoliado micromecanicamente. Imagens ópticas de grafite, poucas camadas de grafeno e monocamada, no substrato $\approx 300\text{nm}$ de SiO_2 . Cores amareladas indicam amostras mais grossas, enquanto que contrastes azulados e mais claros indicam amostras mais finas.

No entanto, na observação das amostras via microscópio óptico, havia a presença de excesso de resíduos de cola proveniente da fita adesiva durante o processo de esfoliação do grafite, Figura 4.3 (a). Logo, um processo de limpeza adicional se faz necessário a fim de eliminar esse problema, Figura 4.3 (b). Nesta etapa, usa-se mais uma vez o tratamento térmico, em uma atmosfera controlada de Argônio/Hidrogênio (Ar/H_2) a uma temperatura de 350°C por 3hs, com um fluxo de 500:500.

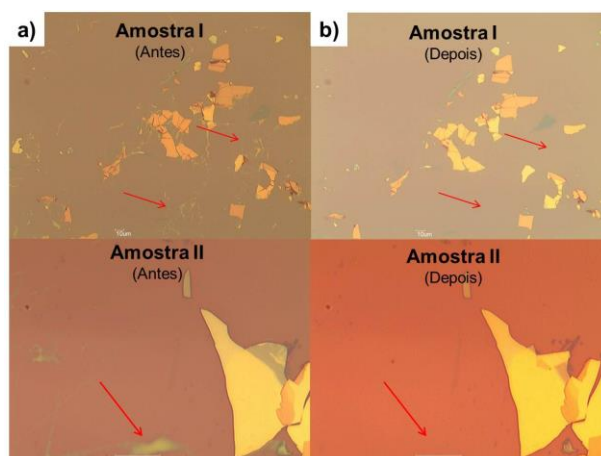


Figura 4.3: Imagens obtidas via microscopia óptica de duas amostras: a) amostras obtidas logo após a esfoliação mecânica onde é possível observar vários focos de contaminantes provenientes da fita; b) mesmas regiões das amostras após o tratamento térmico em fluxo de Ar/H₂. As setas vermelhas mostram onde era observada a presença de resquícios de cola e que, após o tratamento desapareceram.

Desta forma, após todas estas etapas de limpeza, temos a garantia de que o substrato, bem como o grafeno encontra-se limpo, como é possível observar pela imagem de AFM apresentada na Figura 4.4. Assim, com a amostra limpa, é possível iniciar o próximo passo, ou seja, realizar o processo de fabricação dos dispositivos eletrônicos. Tal procedimento, bem como as etapas realizadas durante a sua confecção serão apresentadas na próxima seção.

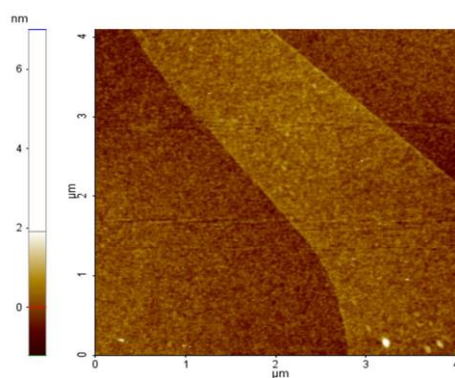


Figura 4.4: Imagem de AFM da Amostra II demonstrada na Figura 4.3. É possível observarmos que o grafeno encontra-se limpo, com poucos pontos brancos, que indicam impurezas depositadas na amostra.

4.2 – FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS

4.2.1 – DISPOSITIVOS DE GRAFENO EM SiO_2

Após a identificação e localização dos focos de interesse, os dispositivos são fabricados por meio de litografia por feixe de elétrons (*e-beam*), consistindo das seguintes etapas principais: deposição de polímero sensível à irradiação de elétrons; escrita dos padrões; revelação do resiste; metalização e remoção do excesso de metais (*Lift-Off*), como demonstrado na Figura 4.5.

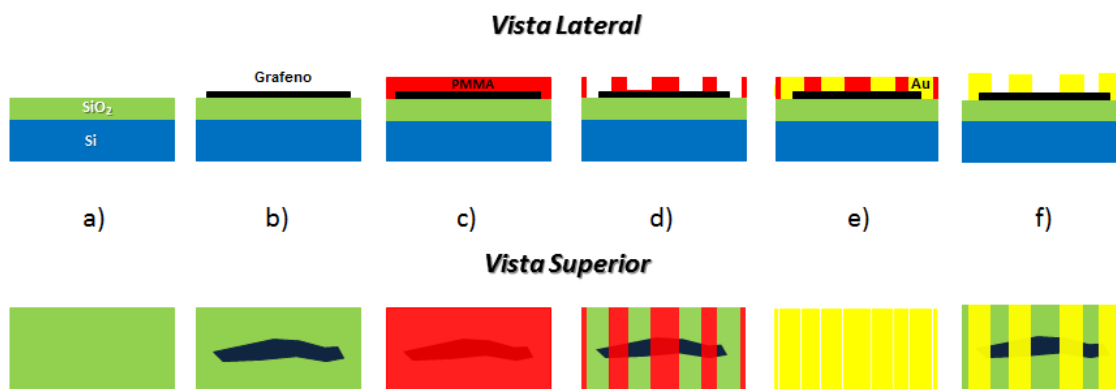


Figura 4.5: Ilustração dos principais passos na preparação de um dispositivo eletrônico de grafeno: a) Substrato limpo; b) Deposição e localização dos focos de grafeno; c) Deposição do fotorresiste; d) Exposição e revelação do fotorresiste; e) Metalização e; f) remoção do excesso de resiste. Importante lembrar que podemos ter dois tipos de fotorresiste, o positivo e o negativo. O polímero positivo, a parte do filme polimérico que é exposta ao feixe de elétrons é removida durante a revelação. No polímero negativo, ocorre o inverso, a parte do filme que é exposta ao feixe de elétrons é a parte que permanece sobre o substrato após a revelação.

Na confecção das amostras foi usada uma resina sensível a elétrons, PMMA (Poli-metil-metacrilato), o qual é espalhado sobre o substrato com a ajuda de um *spinner*, que gira com uma velocidade escolhida pelo usuário, de forma a formar um filme fino de PMMA sobre substrato. No nosso caso, foi utilizado uma velocidade de 4000 rotações por minuto (rpm) por 55 segundos, o que gera um filme de aproximadamente 400nm. Após este procedimento, a amostra foi posta para fazer a “cura” na chapa quente, por 2 minutos à 180°C. Esta última etapa é importante, pois é o responsável por deixar a superfície do filme plana e homogênea.

O próximo passo de confecção do dispositivo consiste na escrita dos padrões dos contatos. Porém, para a realização da escrita, precisamos fazer a litografia por meio de duas etapas: a primeira consiste em desenhar o chamado, Marcas de Alinhamento (Figura 4.6 (a)), que servirá para o correto posicionamento dos padrões de contatos em relação à posição do grafeno; a segunda é a escrita dos contatos definitivos (Figura 4.6 (b)) que ocorre em relação às marcas geradas anteriormente.

Desta forma garantimos que a metalização ocorra na região de interesse, Figura 4.6 (c).

Para a realização de tais etapas, fazemos uso de dois softwares, o primeiro é o *DesignCAD LT 200®*, que nos auxilia no desenho dos padrões de contatos, bem como nas marcas de alinhamento, e o segundo é o programa NPGS (*Nanopattern Generation System*), que é o software de controle do microscópio eletrônico. É através deste segundo programa que inserimos as informações relevantes para a realização da litografia, como por exemplo: correntes de feixe, magnificação, número de etapas, entre outras.

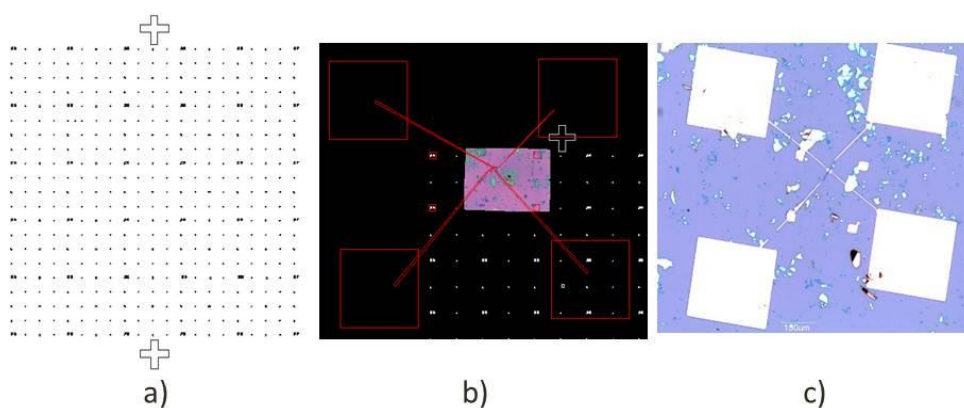


Figura 4.6: a) Desenho dos padrões de marcas de alinhamento utilizados para a litografia por feixes de elétrons; b) Desenho dos padrões de contatos usados para ser escritos pelo Microscópio Eletrônico de Varredura na amostra em questão; c) Padrões dos contatos metálicos após a deposição térmica dos metais (Cr/Au) e remoção do excesso de metais.

De modo geral, no processo de litografia usando o MEV, foi usado uma alta tensão de aceleração, 30kV. Para os contatos sobre o grafeno, que se apresentam com pequenas dimensões ($\approx 10\mu\text{m}$), foi utilizada uma corrente de feixe entre 30-100pA e uma dose de $500\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Além disso, uma magnificação que varia entre 400-500x, para garantir uma melhor definição de escrita. Já para as estruturas maiores ($\approx 400\mu\text{m}$), como os grandes padrões para colagem dos fios de contato elétrico e que não se tem necessidade de uma grande definição, utilizamos correntes de feixe de 1300-1800pA com uma dose de $350\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e com uma magnificação de 50-70x, o que reduz muito o tempo necessário para exposição dos padrões.

Depois de sensibilizar o PMMA nas regiões desejadas, o filme é então revelado usando uma solução apropriada para o polímero em questão. Para este caso, é uma solução de MIBK (metil isobutil cetona) e ISO (álcool isopropílico), na concentração de 3:1 (MIBK:ISO). Após este procedimento obtemos as nossas marcas ou padrões em baixo relevo no PMMA, pois na revelação retiramos a parte sensibilizada.

Feita a litografia, bem como o processo de revelação, passamos então para a deposição dos metais que formarão os contatos elétricos. Esta etapa é feita via

evaporação térmica com uma camada de $\approx 1\text{nm}$ do metal Cromo (Cr), seguido pela deposição de $\approx 50\text{nm}$ de Au (Figura 4.5 (e)). A deposição da fina camada de cromo é necessária para melhorar a adesão entre a liga metálica e o óxido.

Para finalizar o processo de fabricação, é necessário realizar a retirada do excesso de metais e resiste que ainda restam no substrato. Para isso, a amostra, contendo o grafeno e os metais depositados, é inserida na acetona, seguido do ISO, ambos aquecidos a 60°C , por 1 hora cada. A mesma é então seca em nitrogênio gasoso, restando apenas os contatos de ouro que havíamos desenhado pelo *DesignCAD* (Figura 4.5 (f)). Desta maneira, o dispositivo de grafeno encontra-se pronto para que sejam realizadas as medidas desejadas.

A descrição do processo de fabricação de um dispositivo de grafeno sobre o substrato, feita nas seções anteriores, apresenta uma visão geral dos passos necessários para a confecção de um dispositivo de grafeno. No entanto, o processo pode ser adaptado de acordo com o tipo de dispositivo de interesse e etapas podem ser introduzidas ou removidas de acordo com a complexidade do dispositivo.

Além disso, é sabido que as medidas elétricas realizadas nos dispositivos suportados sobre o SiO_2 apresentam um alto índice de centros espalhadores, resultando em dispositivos de baixa mobilidade eletrônica. Assim, tentando melhorar a resposta do mesmo, foi feita a suspensão das amostras de grafeno, ou seja, foi realizada a corrosão de parte do óxido localizado sobre o grafeno. Portanto, na seção posterior será apresentado o modo de atuação da solução utilizada na corrosão do óxido de silício para a obtenção de dispositivos suspensos.

4.2.2 – CORROSÃO ÚMIDA VIA SOLUÇÃO DE ÁCIDO FLUORÍDRICO (BOE)

Com o dispositivo de grafeno já em seu estado final, pode-se iniciar o processo de corrosão do óxido disposto sob as amostras de grafeno. Para isto, fez-se uso de uma solução química padrão de Ácido Fluorídrico (HF) 49% diluído e Fluoreto de Amonônio (NH_4F) 40% diluído, conhecida como solução tampão ou BOE (*Buffered oxide etch*).

A técnica de corrosão utilizada é conhecida como um método úmido, pois a mesma utiliza soluções químicas e não plasma de gases ou íons. Esta pode ser utilizada para a eliminação de contaminantes indesejados aderidos sobre a superfície de interesse, bem como a remoção de camadas ou parte de determinados materiais, com a intenção de formar regiões de baixo relevo nos substratos. Entretanto, dependendo da solução química usada, o modo de remoção da camada pode se dar

por meio de dois modos distintos: anisotrópico, que é altamente direcional, ou seja, dependente da orientação do cristal ou; isotrópico, que independente da orientação do cristal, corrói em todas as direções do material, como se pode observar nas Figuras 4.7 (d) e (e), respectivamente.

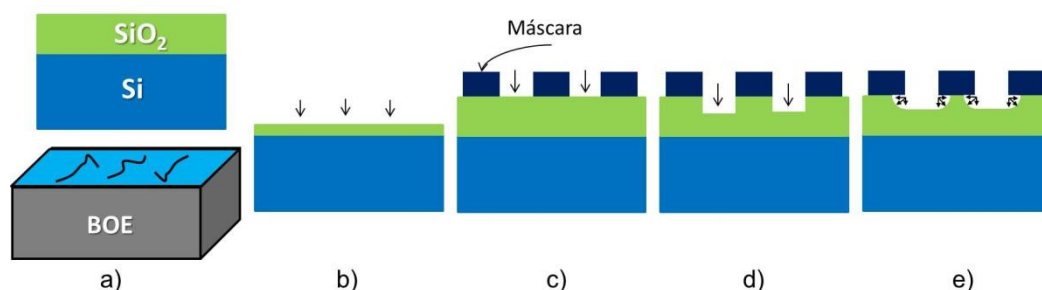


Figura 4.7: Figura esquemática do processo de corrosão via solução úmida. a) Substrato de Si/SiO₂ juntamente com o recipiente contendo BOE; b) Corrosão livre do SiO₂; c) Máscara de proteção sobre o substrato; d) Corrosão Anisotrópica; e) Corrosão Isotrópica do SiO₂ via BOE.

Em uma primeira etapa é necessário que seja feita a preparação da solução de BOE, que é composta por HF e de NH₄F, na proporção a ser escolhida pelo usuário. A corrosão do óxido é efetuada pelo ataque do HF aos elementos de silício presentes no substrato. Entretanto, este ataque ocorre de maneira rápida e descontrolada, logo, a incorporação do NH₄F se faz necessário a fim de tornar a taxa de corrosão mais lenta, possibilitando um controle mais acurado da espessura da camada a ser corroída. Pois, a taxa de corrosão do óxido aumenta à medida que a concentração de HF ou a temperatura aumenta como pode ser visto pela Figura 4.8 [3].

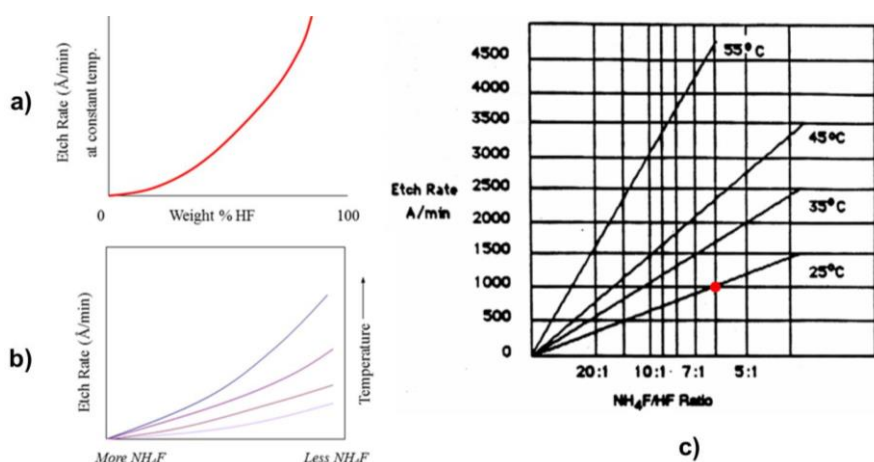


Figura 4.8: Gráfico da relação entre razão de corrosão da solução de BOE, para: a) relação de corrosão versus concentração de HF, b) razão de corrosão e temperatura versus concentração de NH₄F, c) relação que sumariza a taxa de corrosão para diferentes temperatura e concentrações. Ponto em vermelho destaca a solução usada por nós (1:6), nos processos de corrosão. Adaptada de [3,4].

Antes de observarmos o resultado final do dispositivo, é importante entender como a solução funciona durante o processo de corrosão. Assim, tendo um recipiente com a solução de BOE, ao mergulharmos apenas o substrato de Si/SiO₂, totalmente desprotegido (Figura 4.7 (a)), a mesma irá atacar de maneira homogênea toda a superfície, Figura 4.7 (b). Isto acontece devido à corrosão por HF se processar de maneira isotrópica, ou seja, não apresentar uma direção preferencial de corrosão. Entretanto, é possível se ter um controle das regiões a serem corroídas, para isto, se faz uso de máscaras ou resistes que atuam na proteção das partes do substrato que não se queira corroer.

Em nosso caso, foi feita a mistura contendo os dois reagentes, seguindo a compensação de 1:6 (HF:NH₄F). Além disso, medidas de Elipsometria Óptica foram feitas a fim de obter a taxa de corrosão da solução. Na Tabela 4.1 e Figura 4.9, estão demonstrados os valores de corrosão em função do tempo, com uma taxa de $\approx 1,65 \pm 0,1\text{nm/s}$. O processo de corrosão foi realizado em temperatura ambiente e sem agitação, uma vez que tais fatores contribuem para uma desordem na corrosão e conseqüentemente uma variação nas espessuras corroídas.

Tabela 4.1: Tabela de corrosão do SiO₂ via processo químico de BOE (1:6). Medidas realizadas em temperatura ambiente e sem agitação.

| Tempo (s) | Med. Elipsômetro ($\pm 1\text{nm}$) | Corrosão ($\pm 1\text{nm}$) |
|-----------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Si puro | 308 | -- |
| 30 | 238 | 70 |
| 60 | 199 | 109 |
| 90 | 145 | 163 |
| 120 | 92 | 216 |
| 150 | 37 | 271 |
| 180 | 1 | 307 |

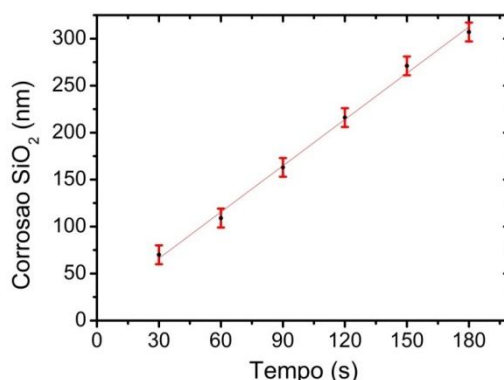


Figura 4.9: Gráfico da taxa de corrosão do óxido para solução química de BOE (1:6). Barra de erro $\pm 5\text{nm}$.

Desta forma, com esta otimização é possível estimar a espessura do óxido a ser corroída durante a suspensão dos dispositivos. Sendo assim, na próxima seção

será apresentado o método de suspensão utilizado na obtenção dos dispositivos de grafeno suspenso.

4.2.3 – DISPOSITIVOS DE GRAFENO SUSPENSO

Agora apresentaremos o processo de preparação de dispositivos de grafeno suspenso utilizando a solução de BOE discutida na seção anterior. O procedimento consiste em colocar o substrato, contendo o dispositivo pronto, no interior de um recipiente com a solução de BOE, Figura 4.10 (a). O mesmo é então, deixado submerso pelo tempo desejado, a fim de realizar a corrosão da espessura escolhida. Depois de transcorrido o tempo de imersão, rapidamente o substrato é inserido em outro recipiente que contenha Água Deionizada (água DI), Figura 4.10 (b), por aproximadamente 1 minuto a fim de eliminar os resquícios de materiais gerados na reação. Em seguida, a amostra é colocada em outro béquer com ISO aquecido, Figura 4.10 (c), por mais 1 minuto e então posto para secar por irradiação térmica na chapa quente, Figura 4.10 (d).

O resultado final do procedimento pode ser visualizado na Figura 4.10 (e), onde é apresentado um dispositivo de grafeno com uma camada de óxido de silício corroída. Nesta, podemos observar que as regiões corroídas são as áreas de superfícies desprotegidas da liga metálica (Cr/Au), uma vez que neste arranjo, tais materiais apresentam o papel da máscara de proteção do óxido, propiciando assim, o controle da região a ser corroída.

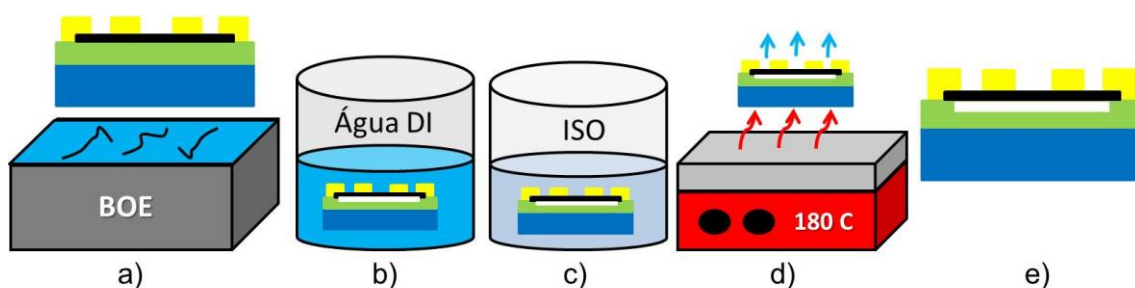


Figura 4.10: Esquema do processo de corrosão via solução química de BOE. a) dispositivo de grafeno pronto é submerso na solução de BOE por um tempo pré-determinado; b) posteriormente, o mesmo é mergulhado em água DI para eliminação de resquícios da corrosão; c) seguido por uma imersão em ISO quente (60°C), para então; d) ser feita a secagem via irradiação térmica na chapa quente à 180°C por 2 min. Este procedimento de secagem mais lento é importante para impedir o possível colapso do grafeno devido à tensão superficial do álcool; e) Resultado final de um dispositivo de grafeno suspenso.

Portanto, através da realização deste método de suspensão é possível a obtenção de dispositivos de grafeno suspenso. Sendo assim, na próxima seção será

introduzido o procedimento de fixação dos dispositivos de grafeno no sistema de medidas, bem como a apresentação do aparato experimental do sistema de gás.

4.3 – SISTEMA EM ATMOSFERA CONTROLADA

Uma vez tendo o dispositivo pronto sobre o substrato, precisamos realizar uma etapa de moldura do mesmo, ou seja, fixá-lo sobre um objeto que apresente maiores dimensões, bem como conectores eletrônicos, como demonstrado na Figura 4.11 (a). Este processo se faz necessário devido a fragilidade dos contatos de Cr/Au da amostra sobre a superfície de SiO₂, além da facilitação da inserção da mesma no interior da câmara de gás. Assim, o procedimento consiste na fixação do substrato no interior deste objeto (porta-amostra). Além da realização de soldas de fios entre os contatos de Cr/Au gerados pela litografia eletrônica até os contatos do porta-amostra, como evidenciado na Figura 4.11 (b).

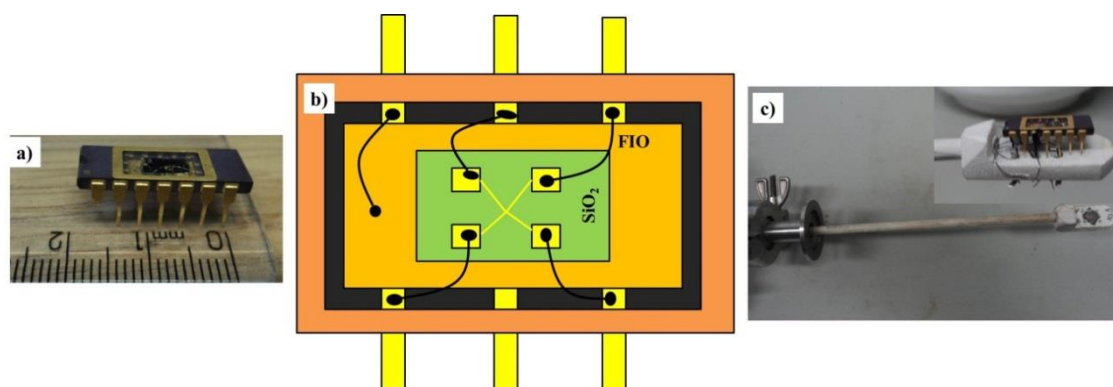


Figura 4.11: a) Vista lateral de um porta-amostra real utilizado; b) Vista superior do esquema de moldura do substrato no porta-amostra; c) Haste cerâmica com os passantes elétricos. *Inset* evidencia o encaixe entre o Chip e as conexões elétricas.

Com as soldas prontas, a amostra é encaminhada para o interior da câmara de gás, onde serão realizadas as medidas sobre atmosfera controlada. Neste sistema, é preciso que o porta-amostra seja encaixado em uma haste cerâmica dotada de passantes e conectores metálicos, Figura 4.11 (c), que ajudam no posicionamento do dispositivo, bem como na passagem da corrente elétrica através do dispositivo. Assim, tendo sido inserida dentro da câmara de gás, a amostra está pronta para ser medida sobre as mais diversas condições.

O sistema de gás que a amostra encontra-se inserida está sendo representada de maneira simplificada pela Figura 4.12. Nesta, é possível observar que as medidas são realizadas na presença de dois gases distintos: Argônio (Ar), que é um elemento inerte e pouco reativo; e o gás teste, ou seja, o gás que se queira analisar.

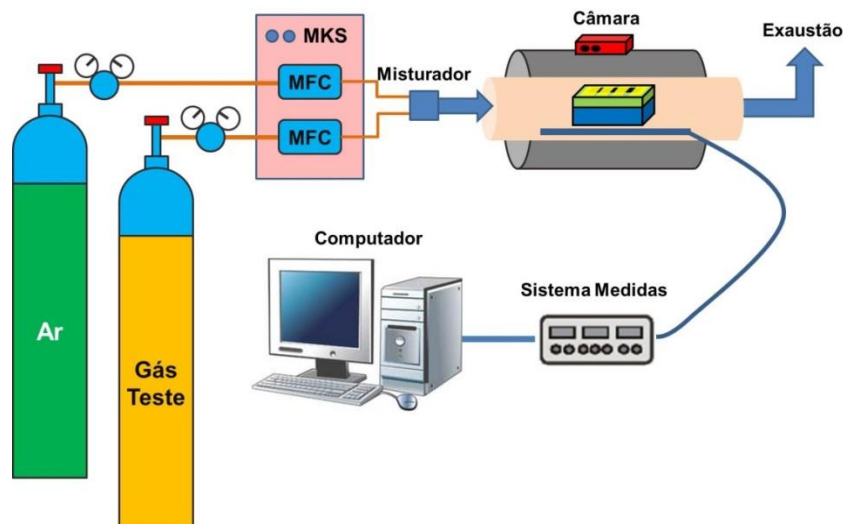


Figura 4.12: Figura esquemática do sistema de medidas elétricas em atmosfera controlada do Laboratório de Nanomateriais. O aparato experimental está apresentado de maneira simplificada.

O sistema de gás e medidas utilizado consiste basicamente dos seguintes elementos:

- uma câmara que consiste de um pequeno forno tubular onde se gera a atmosfera adequada ao experimento. A temperatura no interior é regulada por um controlador de temperatura;
- sistema de controle de fluxo de gás, dois MFC's (*Mass Flow Controller*) controlados pela unidade controladora, ligados via um misturador de gases antes de atingir a amostra;
- sistema de gases, que, em geral, é formada por um gás de referência (Argônio) e um gás teste;
- sistema de medidas elétricas, para a realização das medidas de resposta elétrica em função do tempo de presença do gás. Este por sua vez é conectado e controlado por um computador. O sistema de medidas consiste, em uma maneira simplificada, de amperímetros e voltímetros que servem para captar a variação da resistência do grafeno em função da presença do gás.

Para o início da realização das medidas elétricas é importante ajustar os valores de fluxo e temperatura a serem utilizadas ao longo do experimento. Tal escolha ajudará a manter um ambiente homogêneo na região do dispositivo. Além disso, antes de realizar as medidas, é preciso efetuar um procedimento de purga da câmara e linha de gás, ou seja, deixar fluir o elemento inerte por um tempo de ≈ 10 min. Este procedimento garantirá que o ambiente no interior da câmara esteja livre de gases externos, garantindo um procedimento homogêneo e estável.

Desta maneira, através da inserção do dispositivo no interior da câmara, bem como pela escolha do gás desejado, é possível a realização de medidas *in situ* de dispositivos de grafeno durante a passagem dos gases. Assim, resultados das medidas de corrente (I_{SD}) versus tensão de porta (V_G) são capazes de evidenciar e caracterizar a resposta elétrica das amostras de grafeno diante a presença das moléculas gasosas. Resultados estes que serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

REFERÊNCIAS

- [1] K.S. Novoselov, et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*, **Science**. 306, 666-669, 2004.
- [2] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, *Production, properties and potential of graphene*, **Carbon**, 48, 2127-2150, 2010.
- [3] J. McFarland, H. Parent, and M. J. Parent, *Evaluation of buffered oxide etch solutions with fluorinated surfactants*. **Poster presented at 3rd Annual FSI Surface Conditioning Symposium**. 2003.
- [4] S. Wolf, R.N. Tauber. *Silicon Processing for the VLSI*. **Process Technology**. 1, 532–533, 1986

5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir do estudo das propriedades eletrônicas dos dispositivos de monocamada de grafeno através da interação com moléculas de hidrogênio (H_2). Os experimentos foram realizados *in situ* sobre a exposição de H_2 e medidas de condutividade versus tensão de porta foram investigadas para diferentes temperaturas. Desta maneira, os resultados destes estudos serão descritos na sequência.

5.1 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Com o dispositivo pronto, ou seja, após ter sido feito todos os passos do processo de fabricação da amostra, pode-se então iniciar os procedimentos de medidas elétricas. Porém, para isso, é necessário que se tenha um sistema de medidas que nos possibilite o controle da corrente e tensão de porta sobre o dispositivo. Tal sistema de medidas é constituído por um conjunto de equipamentos eletrônicos, tal como: fontes de tensão, multímetros, amperímetros, etc..., e que são controlados pelo usuário através de um computador externo.

Na Figura 5.1 é possível observar o circuito elétrico do sistema de medidas utilizado. Neste tipo de sistema, o controle da quantidade de portadores de carga que é injetado no grafeno é feito através da aplicação de uma tensão de porta entre um dos contatos do grafeno e o substrato de silício. Esta injeção só é possível devido à presença do isolante entre o grafeno e o Si. Pois, desta maneira tem-se a formação de um capacitor de placas paralelas no dispositivo. Através do circuito é possível observar que à medida que se aplica uma diferença de potencial no sistema, mede-se a variação da corrente imposta pelo grafeno no amperímetro (A).

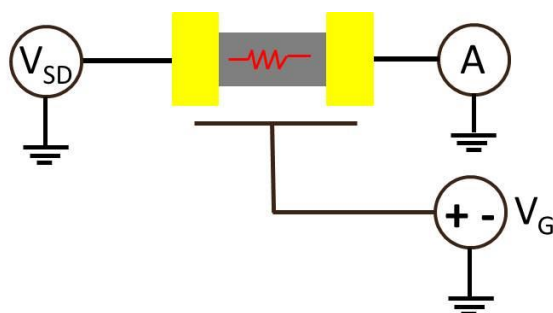


Figura 5.1: Esquema do circuito utilizado para as medidas. O mesmo mostra o grafeno e os seus contatos elétricos conectados a fonte de tensão (V_{SD}) e ao amperímetro (A). A

concentração de portadores de carga é variada através da imposição da tensão de porta V_G no sistema.

Para amostras de mono e bicamadas de grafeno, foram feitas sucessivas medidas da corrente Fonte-Dreno (I_{SD}) em função da tensão de porta (V_G). Assim, a fim de exemplificar a caracterização elétrica, fizemos uso de uma medida da $I_{SD} \times V_G$ para uma das amostras estudadas.

Na Figura 5.2 (a) é mostrada uma curva da transcondutância para uma monocamada de grafeno. Compreende-se por transcondutância a variação da corrente I_{SD} em função da tensão de porta V_G aplicada. Já em (b) é demonstrada uma imagem de microscopia óptica para o floco de grafeno medido, enquanto que no *Inset* tem-se o dispositivo no estágio final. Nesta medida, bem como em todas as que foram realizadas estão inseridas as resistências de contato, pelo fato das medidas obtidas terem sido feitas com apenas dois terminais.

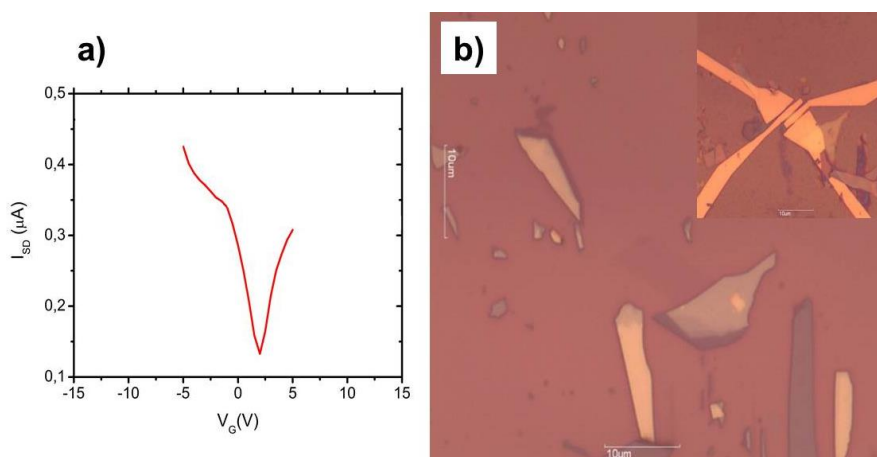


Figura 5.2: a) Curva da transcondutância para um dispositivo de monocamada de grafeno suspenso; b) Imagem obtida pelo Microscópio Óptico da amostra medida. O *Inset* demonstra o dispositivo final. Tensão Fonte-Dreno aplicada é de $V_{SD}=1\text{mV}$.

Assim, baseando-se nas medidas elétricas acima, bem como nos fatores geométricos de cada dispositivo, e fazendo uso da Equação 2.11 é possível obter os valores das mobilidades para os portadores de carga do grafeno. Neste caso, para buracos foram obtidas mobilidades eletrônicas de $\mu \approx 16.000 (\pm 800) \text{ cm}^2/\text{Vs}$, enquanto que para os elétrons $\mu \approx 18.000 (\pm 800) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em temperatura ambiente.

Desta maneira, fazendo uso do sistema de medidas, aliado ao conhecimento da geometria dos dispositivos estudados é possível inferir os devidos valores de mobilidades para as amostras de grafeno. Entretanto, tais valores possuem uma influência direta com o número de centros espalhadores. Assim, na próxima seção serão apresentados os resultados obtidos através da eliminação dos principais

agentes espalhadores no transporte elétrico, que são as impurezas externas e o substrato.

5.2 – DOPAGEM INTRÍNSECA E MOBILIDADE DOS DISPOSITIVOS DE GRAFENO

Ao realizar medidas de $I_{SD} \times V_G$ das amostras logo após a sua fabricação, percebe-se que elas normalmente se apresentam com uma alta dopagem inicial tipo- p . Isto é observado pelo fato de o CNP normalmente aparecer em tensões de porta positivas, como evidenciado pela Figura 5.3. Isto significa que alguma impureza está dopando os dispositivos com tais portadores. Esta dopagem é atribuída, normalmente, a moléculas de água, solventes adsorvidos no grafeno e/ou no substrato ou resíduos do processo de fabricação do dispositivo [1].

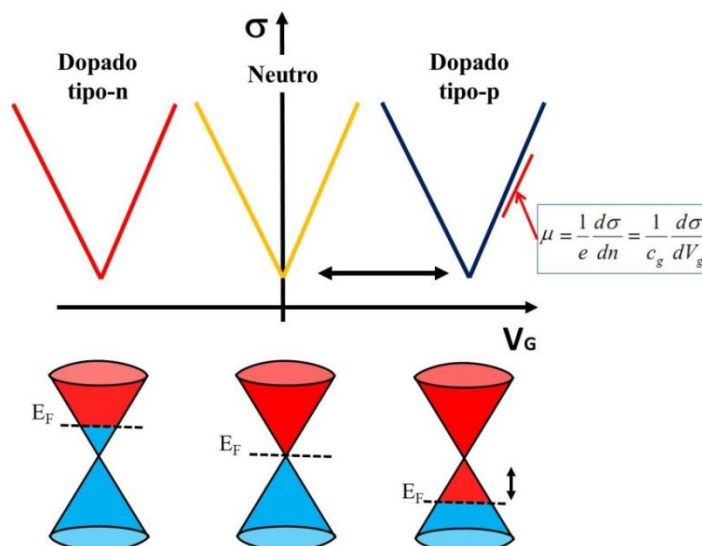


Figura 5.3: Diagrama representativo da curva da Condutividade versus Tensão de Porta para um dispositivo de grafeno Neutro, bem como para os dois casos de dopagem intrínseca: Tipo- n e Tipo- p . O *Inset* evidencia a região da inclinação da curva para os cálculos da mobilidade. Nos cones está sendo demonstrada a influência da dopagem no grafeno. A cor azul (vermelha) representa os elétrons (buracos).

Uma forma comum de eliminar esta dopagem inicial das amostras é aquecê-las até uma temperatura capaz de evaporar os solventes que possam estar adsorvidos no dispositivo. Para executar tal procedimento, fizemos uso de uma amostra dopada tipo- p e a introduzimos em um forno com atmosfera inerte de Ar por 36 horas em uma temperatura de até 230°C. Ao longo do tempo observamos que a temperatura elimina grande parte da dopagem dos dispositivos, gerando até a troca do caráter da dopagem, que era inicialmente tipo- p , passando para tipo- n , como podemos observar pela Figura 5.4.

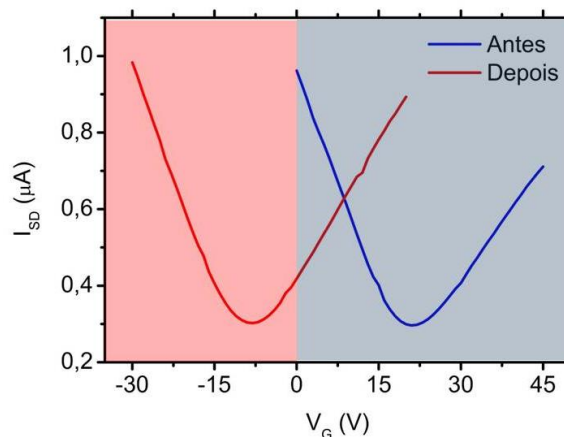


Figura 5.4: Gráfico $I_{SD} \times V_G$ para uma amostra de monocamada durante o tratamento térmico em atmosfera inerte de Argônio. Pode-se observar que o tratamento térmico diminui a dopagem tipo- p dos dispositivos. Tensão Fonte-Dreno aplicada foi de $V_{SD}=1\text{mV}$.

A troca de caráter pode ocorrer devido à mudança da influência das impurezas, ou seja, dos centros espalhadores presentes na amostra. Por exemplo, a temperatura pode ter eliminado resquícios de moléculas de água adsorvidas sobre o grafeno, que é principal causadora da dopagem tipo- p . Por outro lado, a temperatura ativa uma maior contribuição das impurezas no substrato de SiO_2 , além de causar excitação de defeitos e ligações perdidas na superfície do óxido que funcionam como dopantes tipo- n em amostras de grafeno [2].

Desta maneira, é possível observar uma mudança significativa no CNP , porém nenhuma grande mudança nas mobilidades eletrônicas do dispositivo. Uma vez que, podemos relacionar, de maneira simples, o aumento da mobilidade eletrônica com a inclinação da curva no gráfico. Quanto mais acentuada a inclinação da curva, maior será a mobilidade, e o contrário também é válido, à medida que a inclinação diminui, a mobilidade decresce.

Outra forma de diminuir o efeito de dopagem intrínseca é eliminar o principal centro espalhador e causador da baixa condução no material. O substrato é o elemento que apresenta a maior contribuição no processo de espalhamento eletrônico, como foi discutido no capítulo 3. Logo, a retirada do mesmo ou de parte deste, possibilita a diminuição das imperfeições da rede, bem como a diminuição dos efeitos ocasionados pelas cargas armadilhadas. Isto contribui para a redução dos efeitos dos dopantes no processo de espalhamento elétrico, e no de transferência de carga para o grafeno, como é possível observar na Figura 5.5.

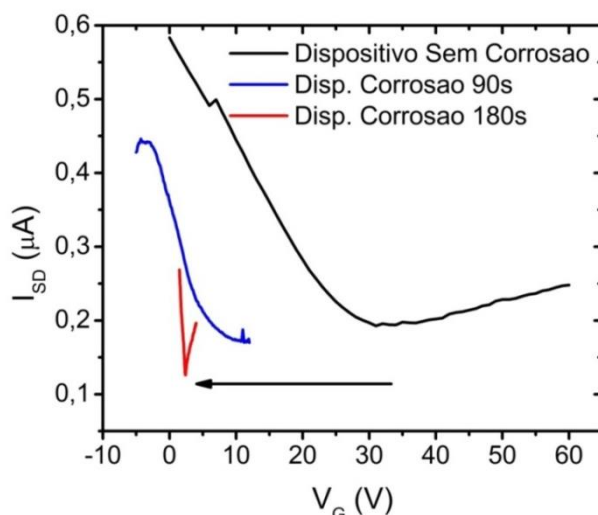


Figura 5.5: Gráfico $I_{SD} \times V_G$. Neste está sendo mostrado um dispositivo formado de uma monocamada de grafeno que apresenta duas etapas de corrosão, $\approx 125\text{nm}$ (linha azul) e $\approx 250\text{nm}$ (linha vermelha) de corrosão. A seta representa o sentido de deslocamento do CNP. Todas as corrosões foram utilizadas a solução de BOE (1:6), descrita na Seção 4.2.2. Tensão Fonte-Dreno aplicada foi de $V_{SD}=1\text{mV}$.

A Figura 5.5 evidencia a grande influência que o substrato apresenta no transporte elétrico em grafeno. Pois, em todas as amostras é possível observar uma redução acentuada da dopagem. Entretanto, diferentemente do tratamento térmico, a suspensão proporciona um elevado aumento na mobilidade dos portadores de carga do dispositivo. Uma vez que, com a retirada do substrato, elimina-se um grande número de centros espalhadores do sistema, possibilitando que a condução ocorra de maneira “facilitada”, ou seja, apresente uma redução no processo de espalhamento eletrônico. Assim, à medida que se elimina parte do substrato, retiramos partes das impurezas presas sobre o grafeno, impossibilitando que as mesmas atuem no processo de espalhamento elétrico. Na Figura 5.6 é possível observar o exemplo de uma imagem de microscopia óptica (a) e eletrônica (b) de uma amostra de grafeno suspenso.

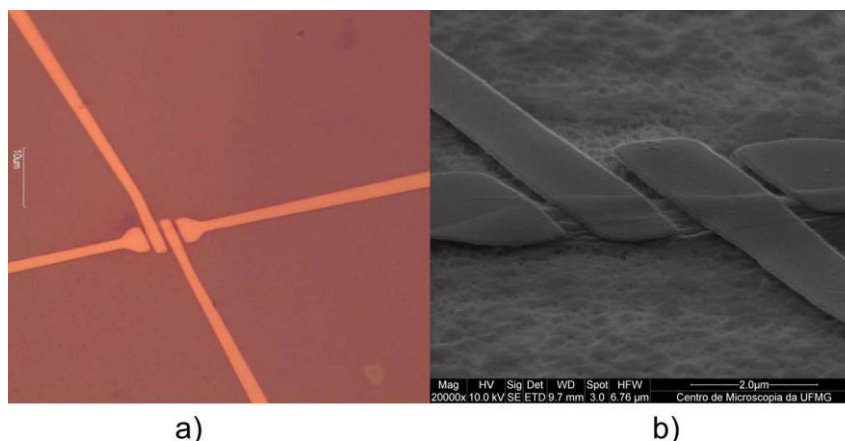


Figura 5.6: Imagem gerada de um dispositivo de bicamada de grafeno, obtida via: a) microscopia óptica e; b) eletrônica.

Todos os efeitos apresentados fazem com que o processo de suspensão do grafeno contribua para o aumento da condutividade dos dispositivos. Isso fica evidente à medida que comparamos os valores de mobilidade dos dispositivos antes e depois da suspensão. Na Tabela 5.1 é encontrada a relação da variação da mobilidade dos portadores de carga para as três amostras estudadas.

Tabela 5.1: Tabela comparativa da mobilidade de elétrons e buracos para as três amostras analisadas.

| | | <i>Amostra I (Monocamada)</i> | <i>Amostra II (Monocamada)</i> | <i>Amostra III (Bicamada)</i> |
|---|-----------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Mobilidade Grafeno sobre SiO₂ * (cm²/Vs) | Buracos | 800 | 1.200 | 850 |
| | Elétrons | 600 | 550 | 700 |
| Mobilidade Grafeno Suspenso * (cm²/Vs) | Buracos | 16.000 | 32.000 | 4.700 |
| | Elétrons | 18.000 | 10.000 | 2.500 |

* Todas as medidas apresentam um erro de 5% nos valores de mobilidades eletrônicas.

Desta maneira, através da análise dos valores das mobilidades eletrônicas encontradas pode-se observar a grande influência que o substrato apresenta sobre o transporte elétrico. Assim, fica evidente a eficácia do método de suspensão de dispositivos de grafeno, para o aumento da mobilidade dos portadores de carga. Além do mais, os valores de mobilidade podem chegar à ordem de 10⁶ cm²/Vs para dispositivos suspensos e de 10⁴ cm²/Vs para suportados em SiO₂ para temperaturas

próximas a 4K [1,3]. No entanto, vale-se destacar que todos os dispositivos aqui apresentados foram medidos em temperatura ambiente e sem nenhum tipo de tratamento de limpeza adicional.

5.3 – EXPOSIÇÃO EM ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO

É sabido que dispositivos de grafeno suportados em SiO_2 apresentam alterações de suas propriedades eletrônicas diante à presença do substrato. Este significativo impacto foi descrito em detalhes no Capítulo 3 e evidenciado na seção anterior.

Entretanto, a interação do grafeno com moléculas que são adsorvidas em sua superfície causam não só uma mudança na dopagem, como também demonstra um forte impacto no espalhamento eletrônico. Logo, tais átomos ou moléculas extras podem contribuir para mudanças significativas nas suas propriedades eletrônicas e estruturais, de modo a refletir diretamente nos mecanismos de transporte dos dispositivos de grafeno [4,5].

Desta maneira, o princípio operacional dos dispositivos de monocamada de grafeno que foram estudados é baseado na alteração da sua condutividade elétrica através da adsorção e dessorção de moléculas de hidrogênio em sua superfície. Pois, a presença de tais moléculas na superfície do grafeno podem ocasionar mudanças significativas nas propriedades de condução iniciais dos dispositivos, resultando em distintas respostas elétricas [6-12].

Assim, medidas elétricas foram realizadas *in situ* nas amostras de grafeno, na qual foi variada a porcentagem de hidrogênio que foi depositado sobre o mesmo, bem como a temperatura para a qual a interação ocorria. As variáveis de interesse para o estudo se deram através da variação do tempo de exposição da amostra diante à H_2 , além da influência causada pela temperatura (T) no processo de espalhamento durante a adsorção/dessorção de H_2 , de 25 a 230°C. Os resultados da dependência da condutividade em função da presença ou não das moléculas de hidrogênio para as diferentes temperaturas serão apresentadas a seguir.

Desta forma, assumindo um fluxo total de 500 sccm de gases no interior da câmara iniciaram-se os procedimentos de medidas elétricas *in situ* no dispositivo em função da temperatura. A mobilidade de efeito de campo dos dispositivos se mostrou altamente sensível à exposição à H_2 , apresentando um efeito totalmente assimétrico e reversível nas mobilidades de buracos e elétrons durante a adsorção/dessorção das moléculas externas. Tal observação evidencia que o H_2 apresenta um papel duplo

durante o processo de espalhamento, uma vez que o mesmo causa um efeito de espalhamento distinto e oposto nos portadores de carga do grafeno. Por exemplo: causa uma queda brusca na mobilidade de buracos, enquanto que gera um aumento rápido na de elétrons.

No entanto, antes de ter sido feito o estudo da interação entre os dois agentes (monocamada de grafeno e H_2), foi realizada uma caracterização óptica e elétrica da amostra suportada em óxido de silício. Pelas Figuras 5.7 (a) e (b) é possível observar que se trata de uma monocamada de grafeno. Além disso, pela curva da transcondutância (Figura 5.7 (c)) foram obtidas mobilidades de efeito de campo de 1300 ± 65 (840 ± 42) cm^2/Vs para buracos e elétrons, respectivamente. A amostra estudada apresenta as seguintes dimensões: largura de $7 \mu m$, enquanto que o comprimento do canal (distância entre contatos) era de $2,5 \mu m$.

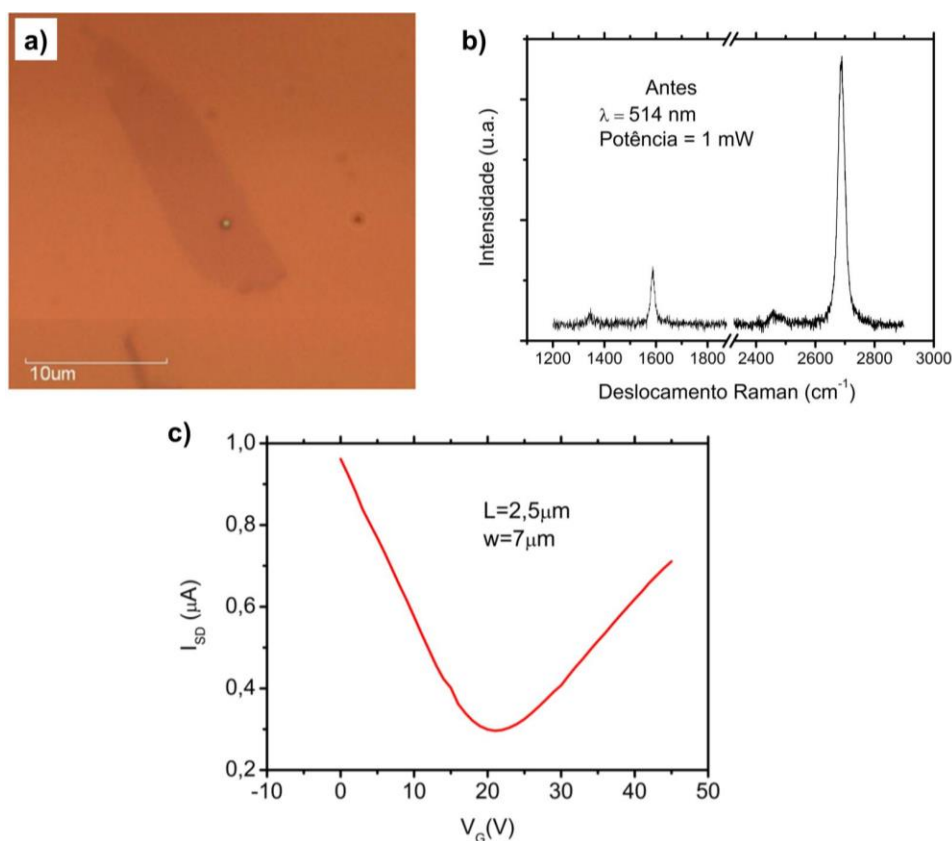


Figura 5.7: a) Imagem de microscopia óptica do grafeno utilizado. A barra de escala apresentada é de $10 \mu m$; b) Espectro Raman da amostra confirmando ser uma monocamada de grafeno. Espectro obtido com um $\lambda = 514 nm$ com uma Potência de $1 mW$, e em; c) Caracterização elétrica padrão do dispositivo ($I_{SD} \times V_G$).

A partir disto, foi iniciado o estudo da interação em função da temperatura e presença dos gases. Entretanto, antes da interação com o H_2 , foi feita uma análise da influência do Ar puro para as diferentes temperaturas analisadas sobre o dispositivo. Os resultados não mostraram nenhuma variação na dopagem dos dispositivos, como

demonstrado pela Figura 5.8. Porém, para as mobilidades eletrônicas foram observadas pequenas variações, mas que se mantiveram constantes a medida que a temperatura fosse mantida fixa e o tempo transcorria. Esta variação pode estar relacionada apenas ao aumento da temperatura, pois é possível que haja um rearranjo das cargas presas no substrato, bem como ocorra a eliminação de resquícios de impurezas adsorvidas ao grafeno. Fatos estes que explicariam e proporcionariam uma mudança na mobilidade dos portadores de carga da amostra [13].

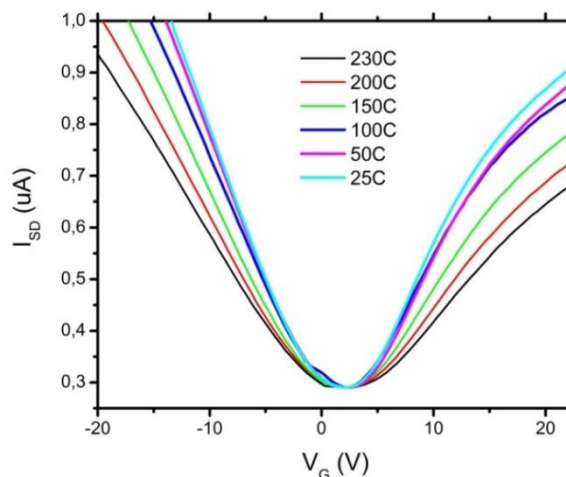


Figura 5.8: Medidas de $I_{SD} \times V_G$ em função da temperatura em atmosfera de Argônio puro.

Desta forma, mantendo a temperatura e fluxos fixos no interior da câmara, podemos afirmar que todo e qualquer efeito analisado durante a interação pode se entendido como sendo ocasionado pelas moléculas externas. Além disso, como estamos observando um efeito relativo à primeira medida, a variação do efeito independe do valor obtido na primeira medida.

Neste contexto, o estudo da interação entre a amostra de monocamada de grafeno e as moléculas de H_2 foi feita em dois momentos diferentes. O primeiro foi logo após a confecção do dispositivo, ou seja, não foi realizado nenhum tratamento de limpeza no mesmo. Já o segundo foi após ter sido feita a retirada de grande parte dos resíduos de PMMA sobre a superfície do grafeno, via tratamento térmico padrão de Ar/H_2 a $350^\circ C$ por 3 horas. Assim, iremos apresentar os resultados nesta devida ordem, antes e depois da limpeza.

Desta forma, com um fluxo total de gases já estabelecido no interior da câmara, e partindo de uma concentração de 2% de H_2 em Ar , começamos a realizar medidas *in situ* em função da temperatura. A mobilidade eletrônica, tanto para buracos como para elétrons, manteve-se constante em função do tempo de exposição a H_2 , para temperaturas inferiores e iguais à $200^\circ C$. Entretanto, no momento que a medida foi

realizada em $T \approx 230^\circ\text{C}$, um efeito distinto foi observado: o sistema passou a apresentar-se sensível à influência do hidrogênio.

Neste momento, notamos que a condutividade demonstrou um comportamento eletrônico diferente entre o momento que o dispositivo estava imerso sobre a influência do gás, e após o gás ter sido cessado. A Figura 5.9 (a) mostra a relação da condutividade versus tensão de porta para o grafeno puro, e para diferentes tempos de exposição à H_2 (adsorção). Já em (b) é demonstrada a relação devido à ausência do H_2 (dessorção).

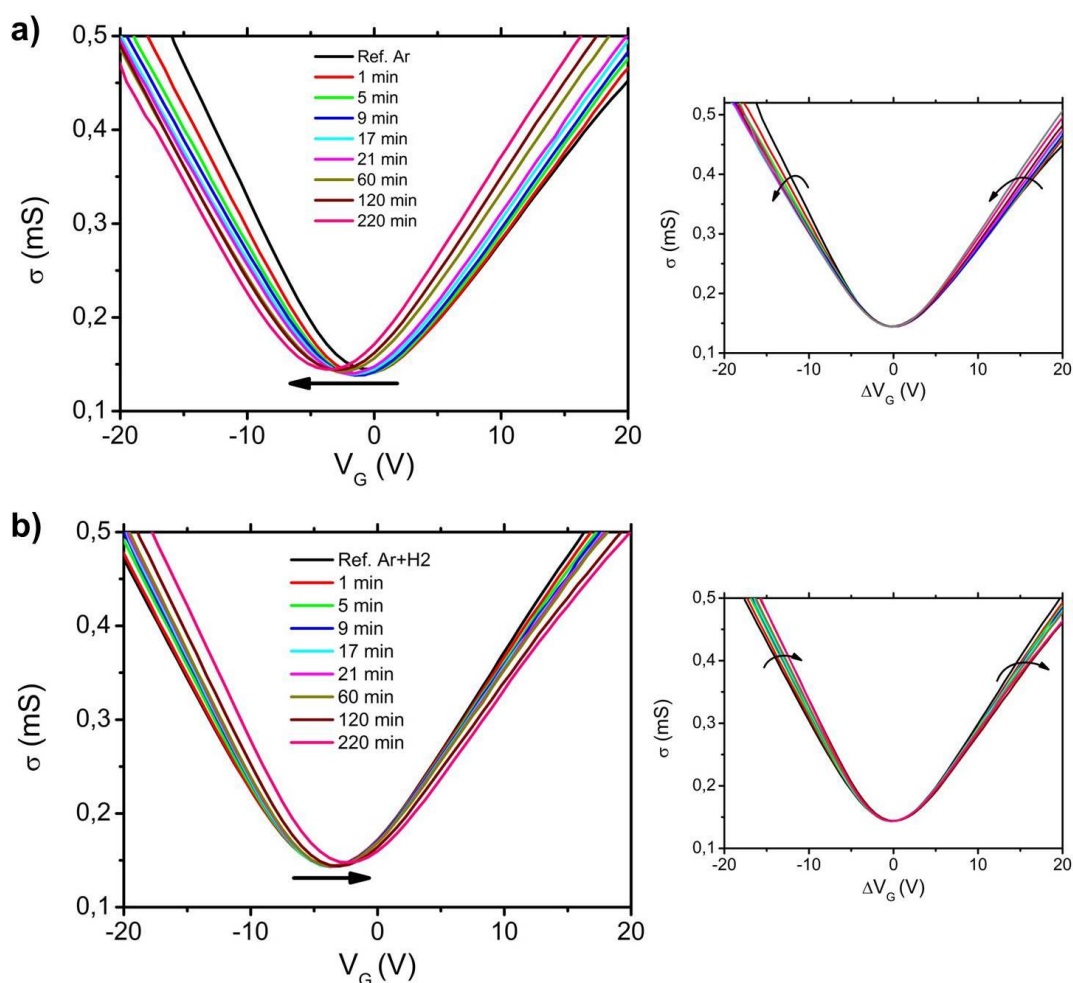


Figura 5.9: Medida da condutividade elétrica em função da tensão de porta imposta ($\sigma \times V_G$) para a amostra de grafeno durante a Adsorção (a) e Dessorção (b) de H_2 em $T \approx 230^\circ\text{C}$. Os *Insets* em (a) e (b) salientam o efeito assimétrico da condutividade na presença/ausência do H_2 nas medidas elétricas para os dois portadores de carga (elétron e buraco). Setas pretas indicam o sentido de deslocamento das curvas.

Na análise dos resultados durante a adsorção, observamos que a presença das moléculas extras causa um efeito distinto no transporte eletrônico. Através da Figura 5.9 (a) é possível visualizar um efeito de dopagem tipicamente n . A dopagem tipo- n é visualizada pelo deslocamento do *CNP* para valores negativos de V_G

(destacado pela seta para a esquerda). Este deslocamento evidencia a existência de transferência finita de carga para o grafeno durante a adsorção das moléculas [10,11].

Além disso, a mobilidade eletrônica apresenta um caráter assimétrico diante a presença da molécula de hidrogênio. Pelo *Inset* da Figura 5.9 (a) é possível observar um efeito oposto na condutividade de buracos e elétrons. À medida que a mobilidade de buracos diminui a de elétrons aumenta até atingir um valor de saturação. É possível inferir tal comportamento através da inclinação da curva para regiões de alta concentração de portadores de carga induzidos pela tensão de porta. Efeito semelhante já foi observado por B. H. Kim e colaboradores, que obtiveram o mesmo comportamento assimétrico em temperatura ambiente, porém sem haver transferência de carga [10].

Todavia, à medida que o fluxo de hidrogênio é cessado, o sistema apresentou a tendência de retornar ao seu estado natural de equilíbrio. Na Figura 5.9 (b) é possível observar que o *CNP* retorna para valores à direita dos anteriores, enquanto que a mobilidade eletrônica faz o caminho oposto ao anterior. Pelo *Inset* da Figura 5.9 (b) é possível inferir que a mobilidade de buracos aumentou, enquanto que a de elétrons diminuiu com a interrupção do H_2 . Fatos esses que demonstram que as medidas elétricas para este sistema estão acontecendo de forma reversível.

A fim de evidenciar o efeito ocorrido durante a interação com H_2 , foi feita a análise do *CNP* e da mobilidade eletrônica em função do tempo de exposição à H_2 , demonstrado pelas Figuras 5.10 (a) e (b), respectivamente. Em (a) está sendo demonstrado o efeito da interação sobre o *CNP*. À medida que a interação se inicia, há um rápido aumento na dopagem (tipo-*n*), porém o sistema tende para valores constantes à medida que o tempo de interação aumenta. Já para a dessorção, o efeito é mais lento, no entanto, o ponto de neutralidade retorna para valores próximos aos iniciais, evidenciando assim a reversibilidade da interação.

Através de (b), vimos que o comportamento assimétrico nos portadores de carga é evidente durante a interação: a mobilidade de buracos diminui rapidamente de $\mu \approx 1250 \pm 65$ para $1050 \pm 55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, enquanto que a de elétrons aumenta de $\mu \approx 800 \pm 40$ para $950 \pm 48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Posteriormente, a mobilidade tende para valores constantes, mesmo que o sistema tenha sido deixado sobre a exposição por mais de 12h.

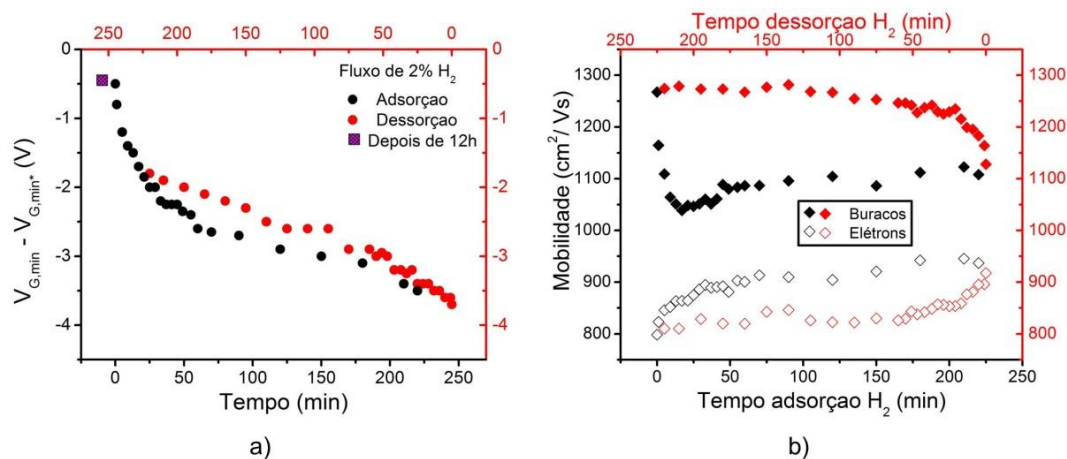


Figura 5.10: Interação de 2% de H_2 em Argônio a $T \approx 230^\circ C$ em um fluxo total de 500 sccm. a) mostra a variação do mínimo de condutividade entre as curvas $V_{G,min} - V_{G,min}^*$, sendo que $V_{G,min}$ representa a curva medida em função do tempo, já $V_{G,min}^*$ representa o valor inicial do CNP ; b) mobilidade de buracos (representado pelos diamantes cheios) e elétrons (diamantes vazados), durante a adsorção e dessorção de hidrogênio. Objetos pretos (vermelhos) representam o efeito durante a adsorção (dessorção).

Deste modo, após observação de tais efeitos, foram realizadas novas medidas com diferentes concentrações de H_2 : 1, 2, 20 e 50% de H_2 em circulação, porém mantendo sempre a temperatura e fluxo total constante. Assim, o efeito assimétrico nas mobilidades eletrônicas e o comportamento reversível do processo mostraram-se como sendo independentes da porcentagem de hidrogênio.

Para todos os fluxos analisados, o comportamento mostrou-se similar: a mobilidade de buracos diminui, enquanto que a de elétrons aumenta na presença de hidrogênio. Da mesma forma, para todas as situações observadas houve dopagem tipo- n causada pela presença de hidrogênio.

Na Figura 5.11 está sendo demonstrada a relação da variação da mobilidade eletrônica, $\Delta\mu$, em função da porcentagem do fluxo de hidrogênio utilizado durante a interação. Compreende-se por $\Delta\mu$ como sendo a diferença entre a mobilidade do tempo medido decrescido da mobilidade inicial sem H_2 . Em uma análise quantitativa é possível observar que à medida que o fluxo de H_2 aumenta, o efeito da contribuição para a diminuição (aumento) da mobilidade de buracos (elétrons) torna-se maior. Por exemplo, para o menor fluxo analisado, a relação da queda/aumento das mobilidades foi de $15 (\pm 5)\%$; já para o maior fluxo, a relação foi de $25 (\pm 5)\%$. Demonstrando assim, um aumento considerável no efeito causado pelas moléculas no transporte eletrônico do dispositivo.

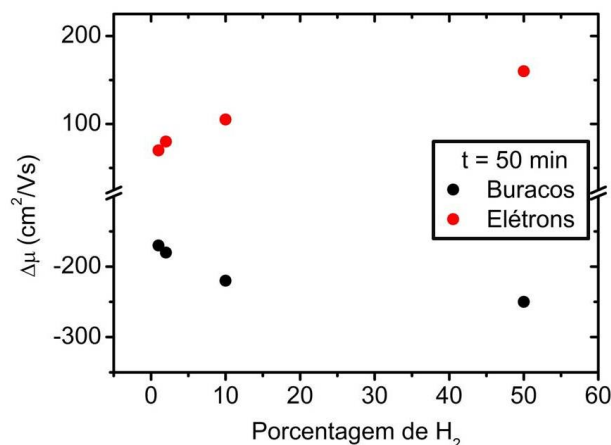


Figura 5.11: Gráfico da variação da mobilidade versus porcentagem de hidrogênio sobre o grafeno durante a interação: 1, 2, 10 e 50% de H₂ em um fluxo total de 500sccm a $T \approx 230^{\circ}\text{C}$. Os valores de variação de mobilidade apresentam um erro de 5%.

Além dos efeitos na mobilidade dos portadores de carga e transferência de carga para o grafeno, mudanças significativas foram observadas no transporte eletrônico. A Figura 5.12 (a) mostra a condutividade mínima adicionada ao grafeno devido à H₂, para os diferentes níveis de dosagens em função da tensão de porta V_G aplicada. Através desta é possível pressupor que não estamos observando um estado de hidrogenação total do grafeno (grafano), pois o nosso sistema não está se tornando isolante, ou seja, a sua condutividade mínima (σ_{min}) está tendendo para valores superiores as iniciais [9].

Já na Figura 5.12 (b) está sendo demonstrada a relação da condutividade mínima para os diferentes fluxos analisados, para um tempo fixo de 21 min. Nela é possível analisar um caráter exponencial na queda da condutividade mínima com o aumento da concentração de hidrogênio. Efeito semelhante foi observado por J. Katoch e colaboradores em seu trabalho de interação de monocamadas de grafeno com átomos de hidrogênio [11].

Desta maneira, fica evidente que o hidrogênio possui um impacto considerável na variação do mínimo da condutividade do grafeno. Todavia, esta variação da σ_{min} pode ser entendida através da competição gerada entre as impurezas residuais presentes na amostra e a densidade de cargas presas no substrato com as moléculas adsorvidas. Por exemplo, a exposição à H₂ contribui para o aumento da densidade de carga residual, porém não das cargas presas. Assim, a mudança no balanço das cargas gera um rearranjo de cargas que contribui para a variação do ponto de neutralidade de carga do sistema [10].

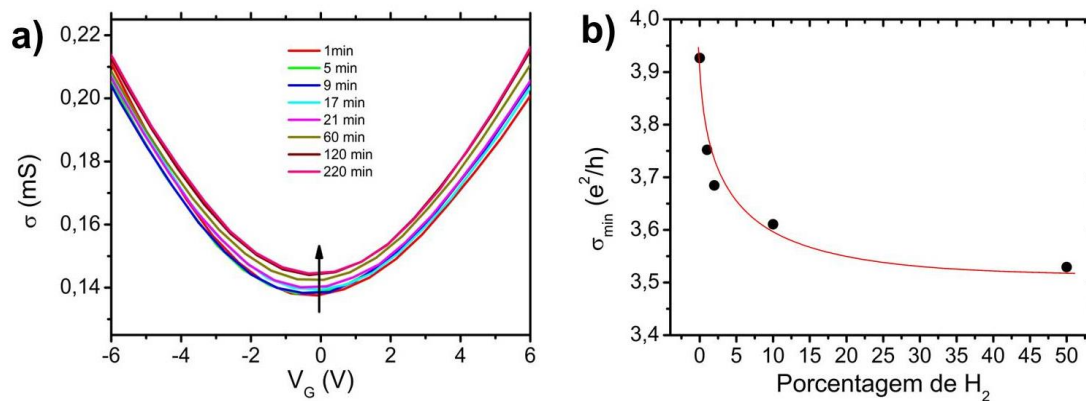


Figura 5.12: a) Condutividade adicionada pelo hidrogênio em função da tensão de porta aplicada para diferentes tempos de exposição; b) Em um tempo fixo ($t = 21\text{min}$) foi analisado o comportamento da condutividade mínima em função da concentração de H_2 .

Todavia, na literatura já é bem estabelecido que moléculas de hidrogênio não transfiram carga para o grafeno [5,14]. Porém, os resultados obtidos mostraram que houve uma dopagem tipo- n nos dispositivos analisados. Além disso, não era de se esperar que uma molécula adsorvida gerasse um espalhamento eletrônico assimétrico, ou seja, seria coerente imaginar que um elemento externo devesse espalhar de maneira semelhantes ambos os portadores de carga, por exemplo: devesse aumentar ou diminuir de maneira similar a mobilidade de buracos e elétrons.

Portanto, a proposta inicial para explicar o efeito baseava-se na possibilidade de estarmos observando a dissociação de algumas moléculas de H_2 , ou seja, o hidrogênio molecular estar sendo quebrado em $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ em $T \approx 230^\circ\text{C}$. Assim, os elétrons livres seriam captados pelo grafeno, explicando a observação de uma dopagem tipo- n durante as medidas de transporte. Além disso, através da transferência de carga observada durante as medidas e com a utilização da Equação 2.21 é possível determinar a concentração de H_2 presente durante a interação com o grafeno, tal qual é apresentado na Figura 5.12.

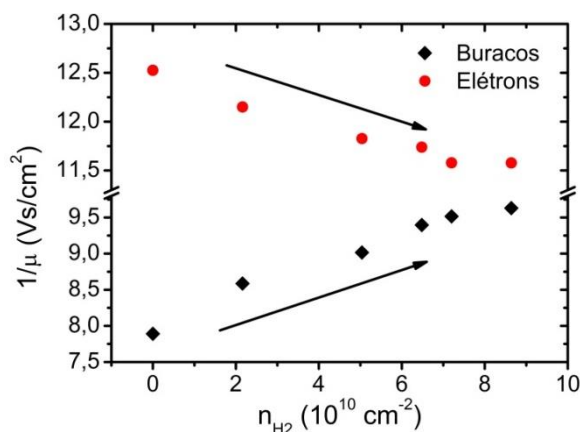


Figura 5.12: Gráfico do inverso da mobilidade de elétrons (círculos vermelhos) e buracos (diamantes pretos) versus concentração de H_2 .

Do mesmo modo, durante a interação, por ser o átomo de hidrogênio um centro espalhador ressonante é provável que o mesmo tenha um nível de ressonância no interior da banda de valência do grafeno [15]. Fato que explicaria que diante a sua presença, a condutividade de buracos do grafeno seja reduzida. Ainda, como já foi demonstrado anteriormente por B. H. Kim *et. al.*, o H₂ possui a capacidade de infiltrar-se entre o grafeno e o SiO₂. Logo, seria aceitável propor que tal molécula estaria causando uma blindagem das cargas presas ao substrato, corroborando para o aumento da condução dos elétrons.

Além do mais, estudo semelhante foi desenvolvido por nosso grupo, no qual foi analisada a interação entre uma bicamada de grafeno e moléculas de oxigênio. Neste trabalho vimos que o oxigênio ao infiltra-se sob o grafeno, proporcionava uma blindagem aos portadores positivos do grafeno [16]. Portanto, seria possível imaginar que algo semelhante esteja acontecendo com o hidrogênio, porém neste caso para os portadores de carga negativos.

Todavia, após terem sido realizadas todas as medidas, retiramos a amostra do ambiente controlado a fim de ser feito uma análise mais detalhada do sistema. Através da espectroscopia Raman, tentamos investigar possíveis mudanças estruturais do grafeno, o que iria ser observado através de algum sinal de defeitos na rede ou da diminuição da relação entre as bandas. Porém, como é possível observar através da Figura 5.13, não foi visto nenhuma mudança significativa da mesma.

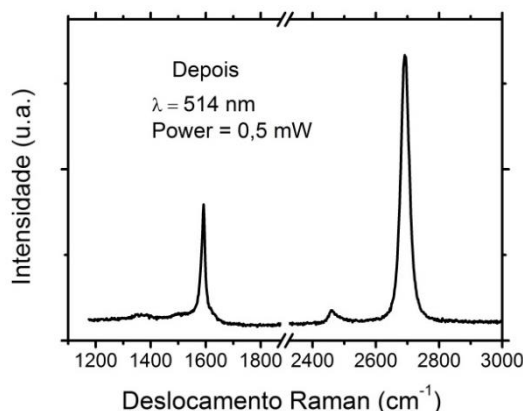


Figura 5.13: a) Espectro Raman da amostra após realização das medidas elétricas a $T \approx 230^\circ\text{C}$. Espectro obtido com um $\lambda = 514\text{nm}$ com uma Potência de $0,5\text{mW}$.

Além disso, se fazia necessário uma imagem de AFM para diagnosticar se a superfície estudada encontrava-se livre de contaminantes externos. Isso seria de suma importância na interpretação dos dados, pois comprovaria que o efeito observado estaria ocorrendo entre o grafeno e o hidrogênio, e não estaria sendo favorecida pela presença de agentes externos. Entretanto, as imagens de AFM

revelaram a presença de um filme de PMMA sobre o grafeno, ou seja, toda a superfície estava coberta com uma fina camada do polímero, como apresentado pela Figura 5.14. Assim, os resultados analisados passaram a ser contestados, pois não poderíamos afirmar entre quais elementos estava ocorrendo a interação, se era H₂-PMMA-Grafeno ou apenas H₂-Grafeno.

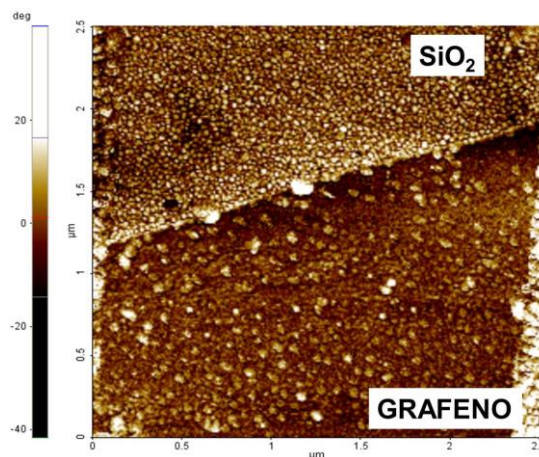


Figura 5.14: Imagem de Fase da amostra gerada pelo AFM. A imagem de fase evidencia a presença de diferentes materiais: na parte superior está sendo visualizado o substrato de SiO₂, já na parte inferior o grafeno. Os pontos arredondados e mais claros são impurezas sobre ambas as superfícies. Logo, tais pontos podem ser impurezas provenientes do PMMA que fora depositado sobre a superfície para realização da litografia eletrônica.

Desta forma, um processo de limpeza foi realizado na amostra. Este procedimento, consistiu em um tratamento térmico padrão a 350°C por 3 horas em atmosfera de Argônio/Hidrogênio, com um fluxo de Ar:H₂ (500:500). Após o mesmo, a amostra apresentou-se com uma superfície limpa e com uma rugosidade da ordem da rugosidade do SiO₂ ($\approx 3\text{Å}$), o que evidencia a remoção do polímero depositado. Na Figura 5.15 é possível observarmos o efeito ocasionado pela limpeza em relação pré e pós-tratamento térmico.

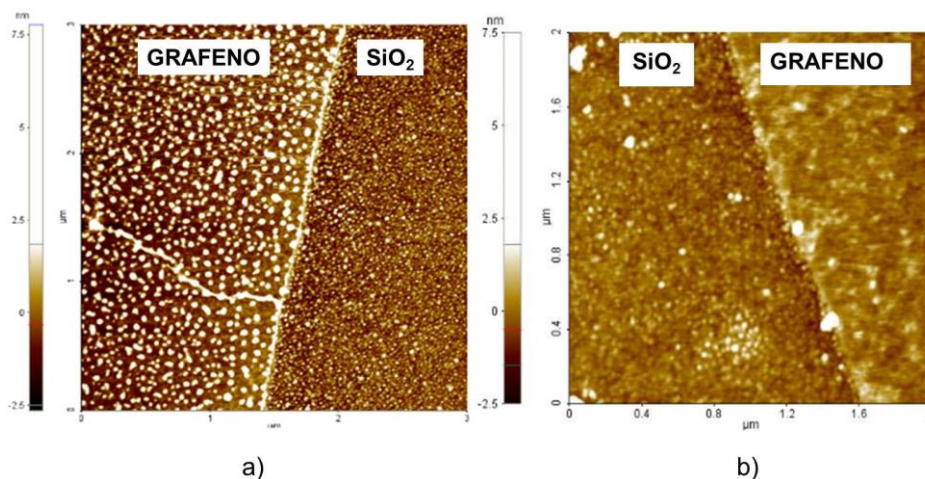


Figura 5.15: Imagem de topografia gerada pelo AFM. A imagem da esquerda mostrada à imagem antes do tratamento térmico. Já na direita, o pós-tratamento. A região da amostra escolhida foi uma parte do grafeno compreendida entre os dois contatos de ouro medidos.

Após a realização do tratamento de limpeza, a amostra foi então inserida novamente em uma atmosfera de Ar e em $T \approx 230^\circ\text{C}$. Transcorrido o período de estabilização do sistema, o estudo de interação com o hidrogênio foi retomado.

Os novos resultados (Figuras 5.16 (a) e (b)) se mostraram como os anteriores, ou seja, foi observado o mesmo comportamento assimétrico nas mobilidades dos portadores de carga, a mesma dopagem tipo- n , bem como um aumento na posição da condutividade mínima do sistema. Assim, pode-se concluir que o efeito que estamos observando não está sendo favorecido pela presença dos resíduos de PMMA sobre a superfície do grafeno. Além disso, os resultados salientam que o comportamento assimétrico e reversível que estamos tratando é proveniente da interação H_2 -Grafeno ou H_2 -Grafeno/ SiO_2 .

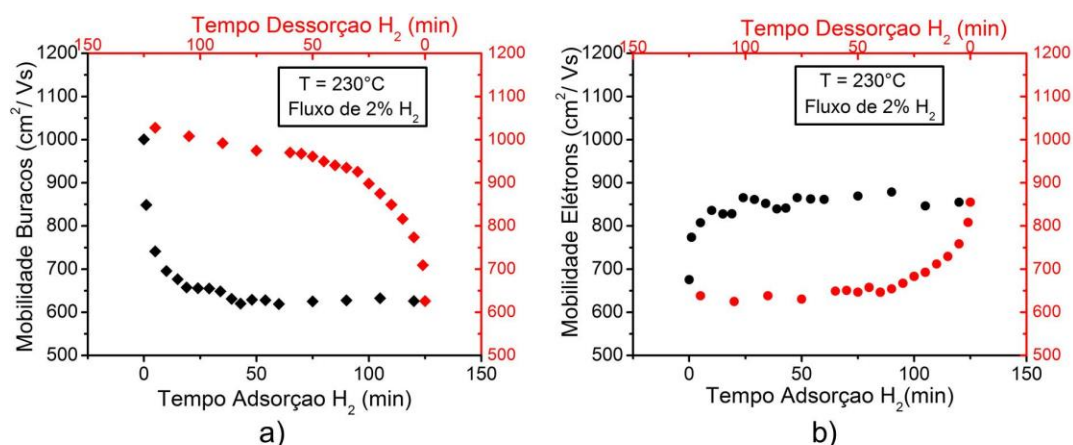


Figura 5.16: Análise do efeito assimétrico na mobilidade dos portadores de carga: Buracos (a) e Elétrons (b) durante a adsorção e dessorção de H_2 em $T \approx 230^\circ\text{C}$ após o tratamento de limpeza. Os valores da mobilidade dos portadores de carga apresentam um erro de 5%.

Entretanto, após a repetição das medidas para $T \approx 230^\circ\text{C}$, diminuimos a temperatura para o qual a interação estava ocorrendo. Fixando os novos valores de temperaturas em: 150, 100, 50 e 25°C . Assim, em todas as novas temperaturas analisadas foi observado o mesmo efeito assimétrico entre os portadores de carga, além do comportamento reversível da mobilidade eletrônica dos mesmos, como é demonstrado pelas Figuras 5.17 (a) e (b). Contudo, diferentemente de 230°C , não houve transferência de carga para o grafeno, ou seja, não observamos a dopagem tipo- n , nem a variação do mínimo de condutividade, que se manteve constante por todo o tempo de interação com o H_2 .

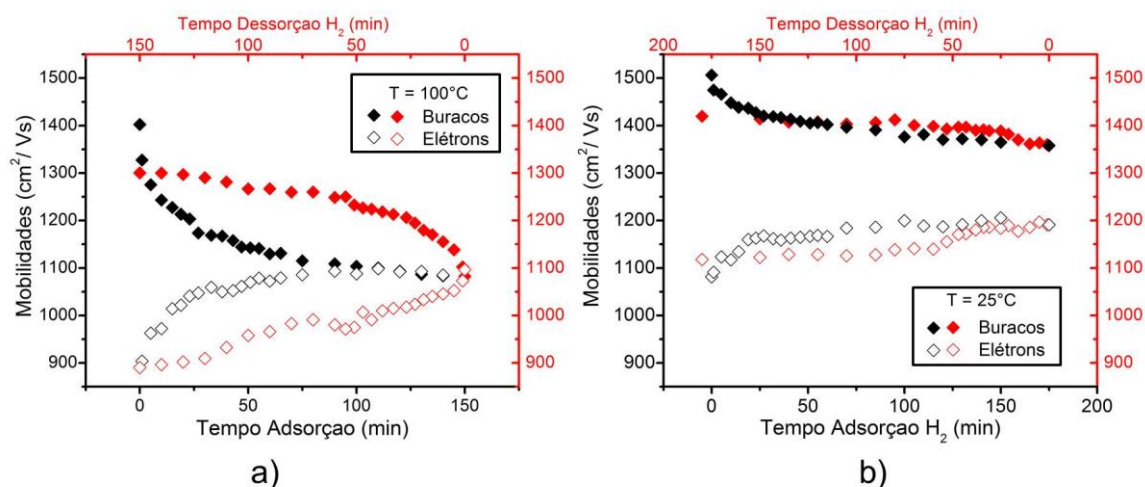


Figura 5.17: Mobilidade de buracos (representado pelos diamantes cheios) e elétrons (diamantes vazados), durante a adsorção e dessorção de hidrogênio, para a temperatura de: a) $T \approx 100^\circ\text{C}$ e; b) $T \approx 25^\circ\text{C}$, para 2% de H_2 durante o estudo. Objetos pretos (vermelhos) representam o efeito durante a adsorção (dessorção). Os valores da mobilidade eletrônica do sistema apresentam um erro de 5%.

Além disso, na Figura 5.18 pode ser analisada a relação da variação da mobilidade, $\Delta\mu$, em função da temperatura de ocorrência da interação. Através da mesma é possível observar que à medida que a temperatura é reduzida há uma queda acentuada no comportamento assimétrico da mobilidade dos portadores de carga durante a reação. Ainda, pode-se notar uma relação sub-linear entre o aumento da temperatura e a variação das mobilidades eletrônicas. Portanto, pela análise da figura podemos ressaltar que a temperatura, assim como o fluxo apresentou, possui um impacto considerável em relação ao espalhamento eletrônico da amostra de grafeno.

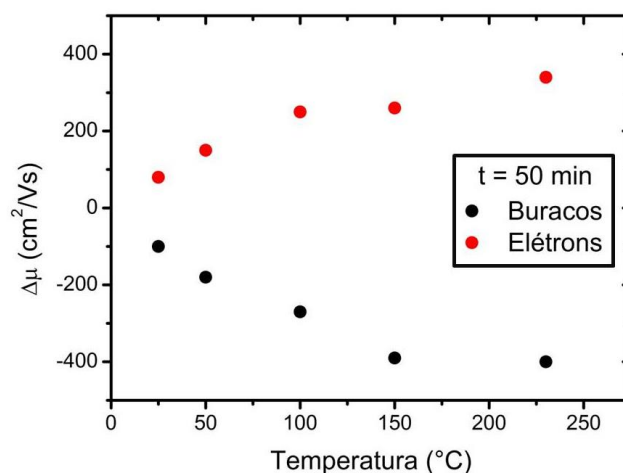


Figura 5.18: Gráfico da variação da mobilidade versus Temperatura de ocorrência da interação. Foram observadas as seguintes temperaturas: 25, 50, 100, 150 e 230°C em um fluxo total de 500sccm com 2% de H₂. O tempo de 50 min foi escolhido, pois se trata de um instante em que o efeito assimétrico já se encontrava estabilizado. A variação da mobilidade dos portadores de carga apresenta um erro de 5%.

Em resumo, os resultados obtidos nos mostram ser a presença da molécula de hidrogênio que causa o efeito de espalhamento eletrônico assimétrico nos portadores de carga do grafeno. Além disso, pode-se observar que a temperatura de interação, assim como a concentração de H₂ apresenta-se como um fator de extrema importância para o entendimento do processo de espalhamento ocorrido. Ainda, o processo nos ressalta que a existência de impurezas externas, como o PMMA, impede que sejam observados os efeitos da interação entre os dois agentes para temperaturas inferiores a 230°C. Deste modo, na próxima seção serão discutidos os resultados obtidos durante a interação da monocamada de grafeno durante a adsorção de moléculas de hidrogênio, bem como será apresentado a possível explicação para os efeitos observados.

5.3 – ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para entender melhor a teoria por trás deste experimento, precisamos primeiramente entender a diferença observada entre as duas situações descritas. Assim, os resultados iniciais apresentados na seção anterior nos fizeram a crer que estaríamos analisando uma situação em que havíamos a dissociação de algumas moléculas de H₂ em $2H^+ + 2e^-$ a $T \approx 230^\circ\text{C}$. Uma vez que o átomo de hidrogênio atua no transporte elétrico como um centro espalhador ressonante, e devido a existência de elétrons livres gerados na dissociação, seria possível explicar a queda da mobilidade de buracos, bem como a dopagem tipo-*n* observada, respectivamente.

A dopagem fica facilmente entendida, pois no momento que há a geração dos elétrons livres através da dissociação da molécula de hidrogênio, os mesmos seriam capturados pelo grafeno, resultando assim em uma dopagem negativa, ou seja, tipo- n . Já o espalhamento dos portadores positivos, poderia ser explicado através da presença do H ionizado (H^+), pois este poderia apresentar um nível eletrônico ressonante no interior da banda de valência do grafeno, com energia próxima ao nível de Fermi do sistema, como demonstrado pela Figura 5.19. Assim, a presença deste estado atuaria no processo de espalhamento de carga destes portadores, explicando a queda acentuada da mobilidade dos mesmos.

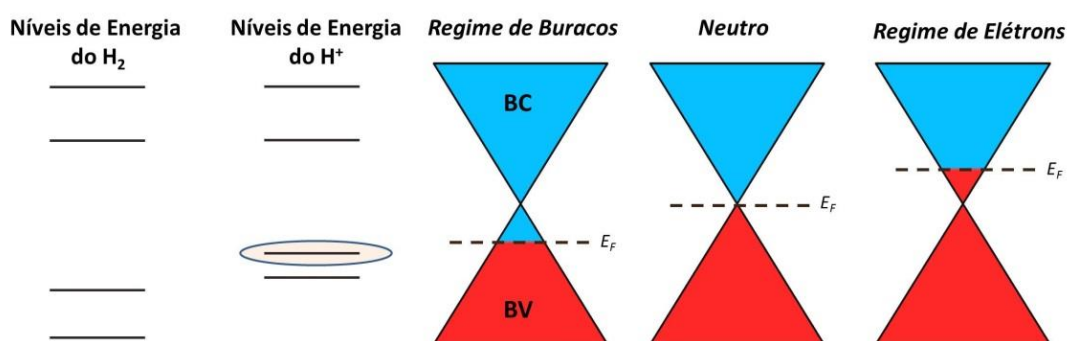


Figura 5.19: Figura esquemática dos Níveis de energia do H_2 , H^+ , bem como a posição do nível de Fermi durante os dois regimes estudados: Buracos e Elétrons.

Entretanto, esta explicação não pode ser aplicada para os portadores negativos (elétrons), pois o H^+ não apresentaria um estado próximo ao nível de Fermi no interior da banda de condução. Assim, o espalhamento dos elétrons não é descrito pelo mesmo centro espalhador de curto alcance que atua nos portadores positivos.

Porém, usando os resultados propostos por B. H. Kim, *et. al.*, que mostraram que moléculas de hidrogênio podem alojar-se entre a superfície de grafeno e a do óxido, aumentando a distância entre elas [10]. Além dos resultados demonstrados por nosso grupo, que as moléculas de oxigênio ao infiltra-se sob uma bicamada de grafeno causavam uma blindagem das impurezas do substrato [16]. Poderíamos explicar o aumento da mobilidade dos portadores negativos através deste mesmo processo de blindagem eletrostática das impurezas do substrato. Entretanto, a presença destas moléculas atuaria em ambos os portadores de carga, ou seja, ao blindar as impurezas do substrato, a mobilidade de ambos os portadores de carga deveriam sofrer um aumento. Algo que não é observado em nossas medidas.

Portanto, isto nos sugere que estamos diante de um processo dinâmico e competitivo de espalhamento de carga durante a interação, ou seja, o H_2 apresenta um comportamento dual durante o espalhamento. Assim, para os portadores negativos, o H_2 atua apenas no processo de blindagem eletrostática das impurezas do

substrato, proporcionando o aumento da sua mobilidade eletrônica. Porém, para os portadores positivos, o H_2 além de blindar as impurezas do substrato, age de maneira dominante como sendo um centro espalhador de curto alcance, resultando em uma diminuição acentuada da mobilidade eletrônica dos mesmos.

Contudo, este processo tende a atingir um limite de saturação, que ocorre no momento em que não se podem entrar mais moléculas de H_2 sob a folha, acontecendo apenas uma troca entre as mesmas, ou seja, a medida que uma sai, outra entra em seu lugar. A Figura 5.20 ilustra de maneira simples a presença das impurezas, átomos e moléculas de hidrogênio no sistema durante a interação.

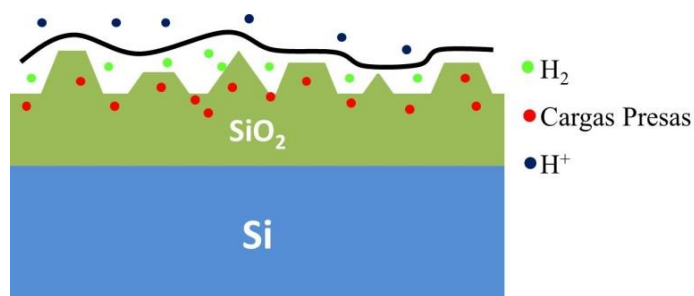


Figura 5.20: Figura esquemática referente à interação entre H^+ e grafeno, com a presença de moléculas de hidrogênio entre as camadas. Além da existência de cargas presas no interior do substrato.

Todavia, pela análise dos dados obtidos a temperaturas menores que $230^{\circ}C$ é possível concluir o efeito causado durante a interação deve-se a presença de moléculas de hidrogênio e não pela existência dos íons H^+ , que era nossa primeira suposição. Pois não seria possível estarmos observando a dissociação de moléculas de hidrogênio à temperatura ambiente, uma vez que a energia de dissociação da molécula de hidrogênio é $\approx 1eV$ [14]. Além do mais, pelo fato de o sistema apresentar-se em um estado totalmente reversível, isto sugere que a reatividade da interação é a assinatura de ser o H_2 o principal agente espalhador no processo de transporte eletrônico dos dispositivos estudados.

Contudo, tais resultados não explicam a questão da transferência de carga entre os sistemas. Logo, uma explicação para o fato, pode estar atribuída ao substrato utilizado, pois como o óxido de silício apresenta uma superfície repleta de ligações livres é possível que a temperatura ($T \approx 230^{\circ}C$) esteja ativando alguns destes defeitos. Assim, no momento que a molécula posiciona-se sob o grafeno, ela passiva alguns destes defeitos e desta maneira propicia uma transferência de carga finita para o grafeno. Efeito semelhante foi demonstrado por P. L. Levesque e colaboradores, que adicionaram vapor de água em dispositivos de grafeno e observaram que o hidrogênio

ao ser quebrado interagia com os radicais livres do óxido gerando uma dopagem tipo- n no grafeno, enquanto que o oxigênio não contribuía para a dopagem do mesmo [17].

Além disso, o rápido efeito inicial e a posterior saturação ocasionada pela interação podem ser entendidos pela tendência de ligação entre os átomos de C e H (C-H). Pois, no início, todos os orbitais π do grafeno estão livres para formar ligações, porém à medida que o fluxo de hidrogênio é mantido o número de ligações possíveis vai diminuindo até não restar mais conexões livres [8]. Além disso, o processo difusivo de entrada das moléculas sob o grafeno ocorre até atingir uma taxa constante de troca das moléculas aprisionadas [16]. Todavia, nenhuma real ligação foi observada, pelo fato de não termos observados mudanças irreversíveis no comportamento elétrico do sistema.

Desta forma, podemos pressupor que um átomo fica ligado ao outro sem formação de ligações químicas, contribuindo apenas para o efeito assimétrico na condutividade dos portadores de carga. Por exemplo, o H_2 pode ficar adsorvido sobre um átomo de carbono, um hexágono, uma desordem da rede ou até mesmo sobre a sua borda, porém sem ligações fortes, ou seja, fica atraído através das interações do tipo Van der Waals [5,6], como demonstrado pelas Figuras 5.21 (a) e (b), respectivamente. Ainda, outro fato que pode favorecer a adsorção das moléculas é causado pelas ondulações da folha de grafeno e a presença de ilhas de cargas presas ao substrato, estas distorções estruturais/energéticas podem gerar sítios ativos sobre a superfície do grafeno e de tal maneira facilitar a interação entre o hidrogênio e o grafeno, Figura 5.20 (c) [8,11].

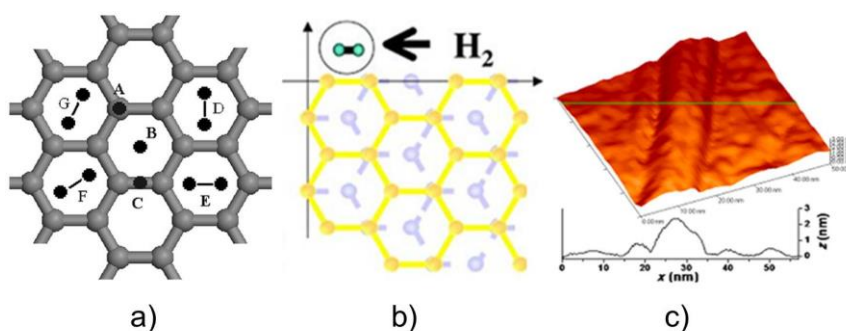


Figura 5.21: Figuras representativas de alguns sítios de adsorção da molécula de hidrogênio: a) sobre o grafeno [6]; b) sobre a sua borda [18]; c) sobre as rugas do grafeno [11]. Figuras adaptadas.

Em resumo, a explicação mais aceitável para a elucidação do efeito assimétrico no espalhamento de carga entre os portadores positivos e negativos observada é atribuída a presença das moléculas de H_2 entre a folha de grafeno e o óxido. A existência destas moléculas causa uma blindagem eletrostática das impurezas do substrato, proporcionando o aumento na mobilidade eletrônica dos

elétrons. Já para os buracos, entendemos que a interação que ocorre entre o H_2 e o complexo Grafeno/ SiO_2 se comporta como um centro espalhador de curto alcance, e assim atua de maneira dominante tal portador, em relação a blindagem gerada. Além disso, fica claro que o hidrogênio apresenta um papel duplo durante a interação, pois ele age de maneira distinta entre os portadores de carga, resultando assim neste comportamento assimétrico observado nas medidas elétricas.

Entretanto, algumas lacunas ainda permanecem em aberto em relação ao estudo de interação entre uma monocamada de grafeno e moléculas de hidrogênio. Principalmente em relação à contribuição que o substrato apresenta durante a reação. Porém, muito trabalho ainda precisa ser feito para buscar explicar e desenvolver toda esta teoria de espalhamento que está envolvida neste experimento. Assim, refazer o estudo em um substrato diferente, como o BN, por exemplo, ou no grafeno suspenso é algo que precisa ser feito.

Neste contexto, algumas tentativas foram feitas em relação ao grafeno suspenso, porém como o mesmo é muito instável, tivemos alguns problemas em relação ao seu colapso. Além disso, em colaboração com o Professor Dr. Adalberto Fazzio da Universidade de São Paulo, estamos buscando a verificação teórica de cálculo de transporte dos resultados obtidos experimentalmente, para ajudar na formulação de uma teoria sobre este efeito assimétrico ocasionado pela presença das moléculas de hidrogênio. Além disso, entender a real contribuição imposta pelo substrato sobre o comportamento observado.

Assim, no próximo Capítulo será feita a conclusão do estudo desenvolvido durante o meu trabalho de mestrado. Ainda, serão apresentadas algumas perspectivas futuras de trabalho a serem desenvolvidos.

REFERÊNCIAS

- [1] X. Du, I. Skachko, A. Barker e E. Y. Andrei, *Approaching ballistic transport in suspended graphene*. arXiv:0802.2933.
- [2] H. E. Romero *et. al.*, *n-Type behavior of graphene supported on Si/SiO₂ substrates*. **ACS Nano** 2, 2037-2044, 2008.
- [3] K. I. Bolotin *et. al.*, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. **Sol. St. Comm.** 146, 351-355, 2008.
- [4] F. Schedin *et. al.*, *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. **Nat. Mat.** 6, 652-655, 2007.
- [5] S. Casolo, *et. al.*, *Understanding adsorption of hydrogen atoms on graphene*. **J. Chem. Phys.** 130, 054704-10, 2009.
- [6] D. Henwood, J. D. Carey, *Ab initio investigation of molecular hydrogen physisorption on graphene and carbon nanotubes*. **Phys. Rev. B** 75, 245413-10, 2007.
- [7] S. Ryu *et. al.*, *Reversible Basal Plane Hydrogenation of Graphene*. **Nano Lett.** 8, 4597-4602, 2008.
- [8] Z. Luo, *et. al.*, *Thickness-Dependent Reversible Hydrogenation of Graphene Layers*. **ACS Nano** 3, 1781-1788, 2009.
- [9] D. C. Elias, *et. al.*, *Control of Graphene's properties by Reversible Hydrogenation: Evidence of Graphane*. **Science**, 323, 610-613, 2009.
- [10] B. H. Kim, *et. al.*, *N-type graphene induced by dissociative H₂ adsorption at room temperature*. **Nat. Sci. Rep.** 2:690, 2012.
- [11] J. Katoch, *et. al.*, *Uncovering the dominant scatter in graphene sheets on SiO₂*. **Phys. Rev. B** 82, 081417(R), 2010.
- [12] M. Jaiswal, *et. al.*, *Controlled Hydrogenation of Graphene Sheets and Nanoribbons*. **ACS Nano** 5, 888-896, 2011.
- [13] J. Yan and M. S. Fuhrer, *Correlated Charged Impurity Scattering in Graphene*. **Phys. Rev. Lett.** 107, 206601-5, 2011.
- [14] C. Bores *et. al.*, *Adsorption and dissociation of molecular hydrogen on the edges of graphene nanoribbons*. **J. Nanopart. Res.** 14:1263, 2012.
- [15] A. Ferreira *et. al.*, *Unified description of the dc conductivity of monolayer and bilayer graphene at finite densities based on resonant scatters*. **Phys. Rev. B.** 83, 165402-22, 2011.
- [16] I. Silvestre *et. al.*, *Asymmetric effect of oxygen adsorption on electron and hole mobilities in bilayer graphene: the roles of long- and short-range scattering mechanisms*. **ACS Nano**. Não publicado, 2013.
- [17] P. L. Levesque *et. al.*, *Probing charge transfer at surfaces using graphene transistors*. **Nano Lett.** 11, 132-137, 2011.
- [18] W. A. Diño *et. al.*, *H₂ dissociative adsorption at the armchair edges of grafite*. **Sol. St. Comm.** 132, 713-718, 2004.

6 – CONCLUSÕES

Neste trabalho, nós fabricamos dispositivos de grafeno suportados em óxido de silício para estudar a influência de impurezas ionizadas e moléculas adsorvidas no mecanismo de transporte eletrônico de amostras de monocamadas de grafeno. Para isso, tivemos de conhecer e desenvolver as técnicas pioneiras de obtenção do mesmo por meio de esfoliação [1], os métodos de identificação [2] e de fabricação dos dispositivos por meio de litografia eletrônica.

Os mecanismos por trás dos processos de espalhamento de carga, assim como as limitações das mobilidades dos portadores do grafeno estão ainda sendo fortemente discutidas [3-6]. Assim, apresentar uma teoria completa deste fenômeno é de elevada importância, pois se conhecer o impacto de tais centros espalhadores no transporte elétrico são pontos cruciais para futuras aplicações eletrônicas deste material. Portanto, o objetivo principal deste trabalho era medir e estudar o efeito ocasionado por centros espalhadores externos tais como moléculas adsorvidas, em nosso caso o hidrogênio, na variação das propriedades eletrônicas intrínsecas dos dispositivos de grafeno.

Análises da condutividade em função da densidade de portadores foram realizadas para amostras durante a adsorção/dessorção de moléculas de hidrogênio. Os resultados mostraram que a mobilidade de efeito de campo do grafeno é altamente sensível à exposição de H_2 , apresentando um efeito direto nos mecanismos de espalhamento de carga do sistema. Ainda, o H_2 se apresentou como sendo um centro espalhador de curto alcance, causando um efeito assimétrico nas mobilidades eletrônicas de buracos e elétrons diante a interação gasosa, por exemplo, a mobilidade de buracos diminuiu à medida que a de elétrons aumentava. Além disso, o processo de adsorção/dessorção apresentou-se como sendo reversível, e ocorreu em todas as temperaturas analisadas. Porém, apenas em $T \approx 230^\circ C$ foi observado uma mudança na posição do ponto de neutralidade de carga, assim como no mínimo de condutividade. Este feito é ocasionado pela presença de moléculas de hidrogênio sob a folha de grafeno que pode neutralizar alguns defeitos da superfície do óxido de silício.

Entretanto, entendemos que ainda há muito a ser feito nessa área de pesquisa. Dando sequência a esse trabalho, pretendemos fabricar dispositivos de grafeno sobre o substrato de Nitreto de Boro [7] e novamente medir a interação, para obter resultados livres da interferência do substrato. Além disso, caso a resposta eletrônica

seja devido à influência do substrato de SiO_2 , poderíamos desenvolver um trabalho que monitore a contribuição do óxido durante a adsorção de H_2 .

Em resumo, este trabalho mostra uma forma reprodutiva de alteração das propriedades eletrônicas intrínsecas de dispositivos de grafeno por meio de adsorção de moléculas de hidrogênio. Concluímos também que as mudanças observadas são devidas ao processo de interação gasosa e, com isso, demonstramos a capacidade de usar tais sistemas como sensores gasosos ou para estocagem de hidrogênio.

Assim, através do desenvolvimento dessa dissertação, foi possível agregar conhecimento sobre os mecanismos de espalhamento de carga em grafeno e a Teoria de Transporte de Boltzmann. Estes conhecimentos serão bastante úteis nos próximos trabalhos, de forma a contribuir para que outras pesquisas de boas qualidades possam ser realizadas.

REFERÊNCIAS

- [1] K.S. Novoselov, et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*, **Science**. 306, 666-669, 2004.
- [2] P. Blake, et. al., *Making graphene visible*. **App. Phys. Lett.** 91, 063124, 2007.
- [3] J. H. Chen, et. al., *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂*. **Nat. Nanotech.** 3 (4), 206-209, 2008.
- [4] A. H. Castro Neto, et. al., *The electronic properties of graphene*. **Rev. Mod. Phys.** 81 (1), 109-162, 2009.
- [5] S. Das Sarma, et. al., *Electronic transport in two-dimensional graphene*. **Rev. Mod. Phys.** 83 (2), 407-470, 2011.
- [6] E. R. Mucciolo and C. H. Lewenkopf, *Disorder and electronic transport in graphene*. **J. Phys. Cond. Mat.** 22 (27), 273201, 2010.
- [7] C. R. Dean et. al., *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*. 5, 722 - 726, 2010.