



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ALISSON RONIERI CADORE

**Estudo das Propriedades Elétricas e de Sensoriamento de H₂
em Heteroestruturas Bidimensionais de Grafeno**

TESE DE DOUTORADO

Julho de 2017

ALISSON RONIERI CADORE

**Estudo das Propriedades Elétricas e de Sensoriamento de H₂
em Heteroestruturas Bidimensionais de Grafeno**

Orientador: Prof. Leonardo Cristiano Campos

Co-orientador: Prof. Rodrigo Gribel Lacerda

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção
do título de DOUTOR EM FÍSICA.

BELO HORIZONTE – MINAS GERAIS

Julho de 2017

“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, Aloisio e Cleusa, pela educação, 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.

Durante o 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. Em especial, agradeço a Ingrid Barcelos por ter estado comigo durante todos esses anos de luta, e ter sido a minha família aqui nessa cidade tão longe de casa. Ela, sem dúvida, fez tudo parecer mais fácil, através do seu apoio, puxões de orelha e inúmeras noites de trabalho. Obrigado por todo seu amor, carinho e companheirismo!!

Gostaria de agradecer, em especial, aos professores Leonardo Campos e Rodrigo Gribel pelas orientações, infinitas discussões e por toda a ajuda. Além da amizade ao longo desses últimos anos. A galera do Lab. de Nanomateriais: Gustavo, Edrian, Andreij, Leonel, Paulo, Ornelas, Natália, Cíntia, Sérgio, Myriano, Thiago Cunha, Erick; vocês foram uma grande parceria, cheia de risadas e muita conversa jogada fora, mas que sem dúvida alguma fizeram muita diferença ao longo desses 4 anos. Ao professor Andrea Young, por ter me recebido com tanta disposição e atenção na Universidade da Califórnia em Santa Bárbara. Por toda a estrutura que me foi oferecido e que permitiram a realização do meu trabalho e um crescimento pessoal e profissional significativo. A todos os estudantes do grupo Young em Santa Bárbara, em especial ao Joshua Island por toda a ajuda experimental e colaboração nos trabalhos realizados, além da amizade, risadas e pelo convite para participar do meu primeiro “churrasco” americano.

Agradeço aos laboratórios: Nanomateriais, Lab Nano, Espectroscopia Raman, e a estrutura da sala limpa do departamento de Física, assim como todos os técnicos, alunos e professores responsáveis de cada laboratório que me ajudaram sempre que

necessário. Aos professores do Departamento de Física que em muito contribuíram para a minha formação durante esses longos anos. A todos os funcionários do DF (secretarias, biblioteca, laboratórios, entre outros) que garantem o funcionamento e andamento do nosso trabalho.

Por fim, agradeço à UFMG, UCSB e 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!

SUMÁRIO

Resumo	8
Abstract	9
Lista de Publicações	10
Introdução	11
Referências	18
Capítulo 2 – Propriedades gerais do grafeno	20
2.1 – Grafeno	21
2.2 – Estrutura cristalina e eletrônica do grafeno	22
2.2.1 – Densidade de estados e portadores de carga no grafeno	24
2.3 – Transporte eletrônico no grafeno	27
2.3.1 – Medidas de efeito de campo e condução elétrica ambipolar	28
2.3.2 – Mobilidade eletrônica de efeito de campo	29
2.3.3 – Dopagem intrínseca e extrínseca do grafeno	30
2.3.4 – Mudança na concentração de portadores de carga via campo elétrico:	31
Dopagem eletrostática	
2.4 – Transporte elétrico difusivo em grafeno	33
2.4.1 – Teoria de transporte de Boltzmann	33
2.5 – Tipos de espalhamento em grafeno	35
2.5.1 – Espalhamento de longo alcance (impurezas carregadas)	35
2.5.2 – Espalhamento de curto alcance (defeitos ou vacâncias)	37
2.6 – Transporte elétrico balístico em grafeno	39
2.6.1 – Teoria de transporte de Landauer	39
2.7 – Heterojunções unidimensionais em grafeno e sua influência para o transporte eletrônico	42
2.8 – Modelo assimétrico da condução dos portadores de carga em dispositivos de grafeno	45
Referências	49
Capítulo 3 – Técnicas e métodos experimentais	51

3.1 – Esfoliação micromecânica e obtenção de materiais 2D	52
3.2 – Confeção artificial de heteroestruturas de van der Waals	53
3.3 – Fabricação dos dispositivos FETs de grafeno	57
3.3 – Sistema em atmosfera controlada	60
3.3.1 – Sistema de medidas elétricas na presença de gás	60
3.3.2 – Criostato em vácuo	61
3.4 – Caracterização elétrica dos dispositivos de grafeno	62
Referências	66
Capítulo 4 – Histerese em dispositivos de grafeno/hBN: o papel do aprisionamento de cargas na interface hBN-SiO₂	67
4.1 – Introdução	68
4.2 – Histerese em dispositivos de grafeno/hBN	72
4.3 – Modelo fenomenológico e implicação da histerese nas características dos dispositivos de grafeno/hBN	77
4.4 – Conclusões Parciais	80
Referências	82
Capítulo 5 – Modulação da junção <i>pn</i> em interfaces metal-grafeno via hidrogênio molecular (H₂)	83
5.1 – Introdução à formação de junções <i>pn</i> na interface metal-grafeno	84
5.2 – Influência dos contatos metálicos no transporte elétrico dos dispositivos de grafeno	87
5.3 – Exposição ao hidrogênio molecular	89
5.4 – Sensor seletivo de hidrogênio molecular	93
5.5 – Conclusões Parciais	96
Referências	97
Capítulo 6 – Considerações finais	98
Apêndice A – Transferência à seco de materiais 2D	101

Resumo

Grafeno, um material bidimensional (2D) composto apenas por átomos carbono, tem sido largamente estudado devido a suas propriedades elétricas, mecânicas e ópticas. Recentemente, a combinação do grafeno com outros materiais 2D (heteroestruturas de van der Waals) permitiu melhorias na qualidade eletrônica dos dispositivos e a observação de novos fenômenos ópticos e quânticos, impulsionando assim aplicações tecnológicas tais como sensoriamento e armazenamento de dados. No entanto, o uso do grafeno para tais fins, se inicia com o desafio de produzir essas nanoestruturas com qualidade. Desta forma, a proposta deste trabalho consiste na fabricação de heteroestruturas 2D formadas a partir de grafeno e nitreto de boro hexagonal (hBN), com a finalidade de estudar suas propriedades elétricas e visando aplicações em transistores e sensores de gases. Para isso, confeccionamos transistores de efeito de campo de grafeno/hBN e os investigamos em diferentes ambientes (concentrações) de hidrogênio molecular (H_2), variando a temperatura até $T = 230^\circ C$. Nesta tese apresentamos inicialmente estudos sobre a influência apenas da temperatura nas propriedades elétricas das heteroestruturas de grafeno/hBN, onde relatamos um comportamento anômalo da sua resistência em $T > 100^\circ C$ que compromete a aplicação dos transistores de grafeno. Posteriormente, apresentamos nosso estudo sobre a detecção seletiva de hidrogênio molecular. Discutimos sobre a influência dos contatos metálicos na indução de assimetrias na condução ambipolar dos dispositivos, e propomos um modelo explicando como a inserção de hidrogênio molecular leva a modulação controlada de propriedades eletrônicas dos dispositivos.

Abstract

Graphene, a two-dimensional (2D) material composed only by carbon atoms, has been widely studied due to its electrical, mechanical and optical properties. Recently, the combination of graphene with others 2D materials (van der Waals heterostructures) led to improvements of the device quality allowing observation of novel optical and quantum phenomena with potential for technological applications. However, implementing graphene devices in industry is challenging and needs preparation of high quality nanostructures able to operate at desired temperatures and environments. In this thesis we fabricate 2D heterostructures formed by graphene and hexagonal boron nitride (hBN) and we study their electrical properties operating as transistors and selective gas sensors. In our first approach, we show the influence of temperature on the performance of graphene/hBN field effect transistors. Essentially, we observe an anomalous behavior of the resistance of graphene/hBN device at temperatures larger than $T = 100^{\circ}\text{C}$ and we describe how to avoid such problem. Latter, we present our study on selective detection of H_2 . We investigate the influence of the metallic contacts on the ambipolar conduction of graphene devices, and how heterojunctions formed at graphene/contact interfaces can be modulated via interaction with molecular hydrogen. Such modulation endows to a systematic and reproducible modification of the electronic properties of the graphene devices and can be used as a selective way of detecting molecular hydrogen.

Lista de Publicações

Publicações relacionadas à Tese:

1) Alisson R. Cadore; Edrian Mania; Evandro A. de Moraes; Kenji Watanabe; Takashi Taniguchi; Rodrigo G. Lacerda; Leonardo C. Campos. “*Metal-graphene heterojunction modulation via H_2 interaction.*” **Applied Physics Letters**, v. 109, p. 033109, 2016.

2) Alisson R. Cadore; Edrian Mania; Kenji Watanabe; Takashi Taniguchi; Rodrigo G. Lacerda; Leonardo C. Campos. “*Thermally activated hysteresis in high quality graphene/hBN devices.*” **Applied Physics Letters**, v. 108, p. 233101, 2016.

3) Alisson R. Cadore; Edrian Mania; Ananias B. Alencar; Kenji Watanabe; Takashi Taniguchi; Hélio Chacham; Leonardo C. Campos; Rodrigo G. Lacerda. “*Enhancing response of graphene-ammonia gas sensors: the role of the distance separation between graphene and substrate surface.*” **Pronto para submissão**, 2017.

Patente Depositada:

4) Alisson R. Cadore; Rodrigo G. Lacerda; Leonardo C. Campos. “*Método de detecção seletiva de H_2 e uso*”. BR 10 2016 027167 3, 2016.

Publicações não relacionadas à Tese:

5) Ingrid D. Barcelos; Alisson R. Cadore; Leonardo C. Campos; Ângelo Malachias; Kenji Watanabe; Takashi Taniguchi; Francisco B. Maia; Raul O. Freitas; Christoph Deneke. “*Graphene/hBN plasmon-phonon coupling and plasmon delocalization observed by infrared nano-spectroscopy.*” **Nanoscale**, v. 7, p. 11620, 2015.

- 6) Alejandro Rios; Lorena Aarão-Rodrigues; Alisson R. Cadore; Rodrigo Andrade; Luciano Montoro; Ângelo Malachias. “*Tailoring resistive switching properties of TiO₂ with controlled incorporation of oxide nanoparticles.*” **Materials Research Express**, v. 3, p. 085024, 2016.
- 7) Lucas Lafetá; Alisson R. Cadore; Thiago G. Mendes Sá; Kenji Watanabe; Takashi Taniguchi; Leonardo C. Campos; Ado Jório; Leandro M. Malard. “*Anomalous non-linear optical response of graphene near phonon resonances.*” **Nano Letters**, v. 17, p. 3447, 2017.
- 8) Edrian Mania; Ananias Alencar; Alisson R. Cadore; Bruno Carvalho; Kenji Watanabe; Takashi Taniguchi; Bernardo Neves; Hélio Chacham; Leonardo C. Campos. “*Spontaneous doping on high quality talc-graphene-hBN van de Waals heterostructures.*” **2D Materials**, v.4, p. 031008 2017.
- 9) Ingrid D. Barcelos;* Alisson R. Cadore;* Ananias B. Alencar; Francisco C. B. Maia; Edrian Mania; Ângelo Malachias; Roberto L. Moreira; Raul Freitas; Hélio Chacham. “*Plasmon-phonon coupling in natural 2D graphene-talc heterostructure.*” **Em revisão**, 2017. *Igual Contribuição
- 10) Francisco C. B. Maia; Brian T. O’Callahan; Alisson R. Cadore; Ingrid D. Barcelos; Leonardo C. Campos; Kenji Watanabe; Takashi Taniguchi; Christoph Deneke; Markus B. Raschke; Raul O. Freitas. “*Rectification and gate tuning of the hyperbolic plasmon-phonon polaritons in the graphene-hexagonal boron nitride metamaterial.*” arXiv:1704.08980, **Em revisão**, 2017.

Introdução

Estudo das Propriedades Elétricas e de
Sensoriamento de H₂ em Heteroestruturas
Bidimensionais de Grafeno

Estudo das Propriedades Elétricas e de Sensoriamento de H₂ em Heteroestruturas Bidimensionais de Grafeno

Grande parte do desenvolvimento tecnológico recente tem sua origem na fabricação de dispositivos eletrônicos envolvendo heteroestruturas semicondutoras. Materiais semicondutores são a base para a eletrônica e tecnologia atual, com o uso em transistores, diodos emissores de luz (LED) e em muitos sistemas digitais e analógicos¹⁻³. Além disso, a pesquisa incessante em novos materiais (condutores, semicondutores e isolantes) e novos processos de fabricação possibilitaram um progresso constante na complexidade, confiabilidade e eficiência dos dispositivos confeccionados.

Nesse cenário, potenciais avanços tecnológicos são identificados quando um material, com propriedades e dimensionalidade incomuns, é descoberto². Dentre os exemplos de materiais mais conhecidos podemos citar o fulereno (0D), os nanotubos de carbono (1D) e os materiais bidimensionais (2D) como o grafeno, o dissulfeto de molibdênio e o nitreto de boro hexagonal (hBN), dentre outros conforme apresentado na Figura 1a. Estudos realizados nesses materiais na forma individual vêm permitindo a previsão de inúmeras melhorias tecnológicas envolvendo a compactação (miniaturização) eletrônica (Figuras 1b), condução elétrica em objetos flexíveis e transparentes (Figuras 1c), além da observação de propriedades físicas como o ferromagnetismo^{4,5} e supercondutividade^{6,7} em materiais 2D.

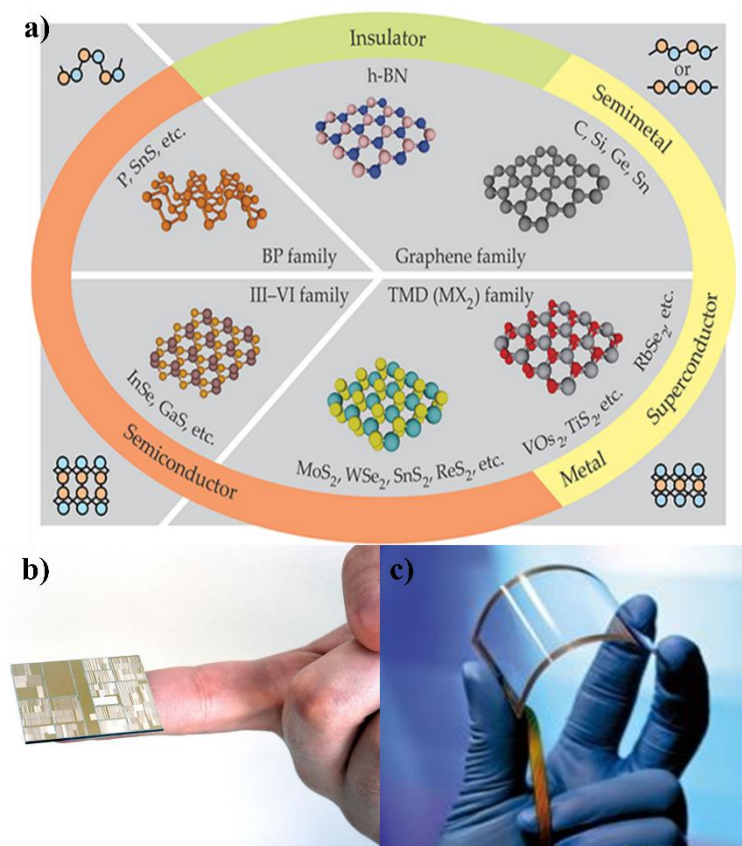


Figura 1: a) Ilustração “do mundo” da família dos materiais 2D, incluindo o grafeno e análogos; nitreto de boro; fósforo negro (BP) e análogos; família de semicondutores III-VI; e os dicalcogenetos de metais de transição (TMD). Juntos esses materiais abrangem toda a gama de propriedades eletrônicas⁸. Aplicações tecnológicas de materiais 2D em “nanochips” de sistemas integrados confeccionados pela IBM (b)⁹ e grafeno em substratos plásticos maleáveis confeccionados por pesquisadores de Berkeley (b)¹⁰. Figuras retiradas das referências citadas.

Adicionalmente, estudos mais recentes vêm demonstrando constantemente o surgimento de novas propriedades físicas (ópticas e elétricas) através da combinação de materiais naturais em arranjos artificiais^{2,11,12}. O número de diferentes estruturas que podem ser obtidas alterando-se estratégias de fabricação e processamento é praticamente ilimitado e suas propriedades físicas nem sempre são facilmente previsíveis. Por exemplo, materiais artificiais podem ser confeccionados através do empilhamento controlado de diferentes cristais 2D naturais, nas chamadas heteroestruturas de van der Waals, como ilustrado nas Figuras 2a e 2b^{8,13}. Nesse tipo de

sistema, a combinação de materiais com propriedades únicas proporciona aplicações inovadoras. Por exemplo, já é possível identificar algumas áreas-chave onde esse tipo nanoestrutura poderá ter um forte impacto tecnológico, como em dispositivos optoeletrônicos e de memória, materiais para células solares e LEDs, além de aplicações em sensoriamento de gases e moléculas, estando ou não integrados em sistemas 3D, como ilustrado na Figura 2c^{2,8,14-16}.

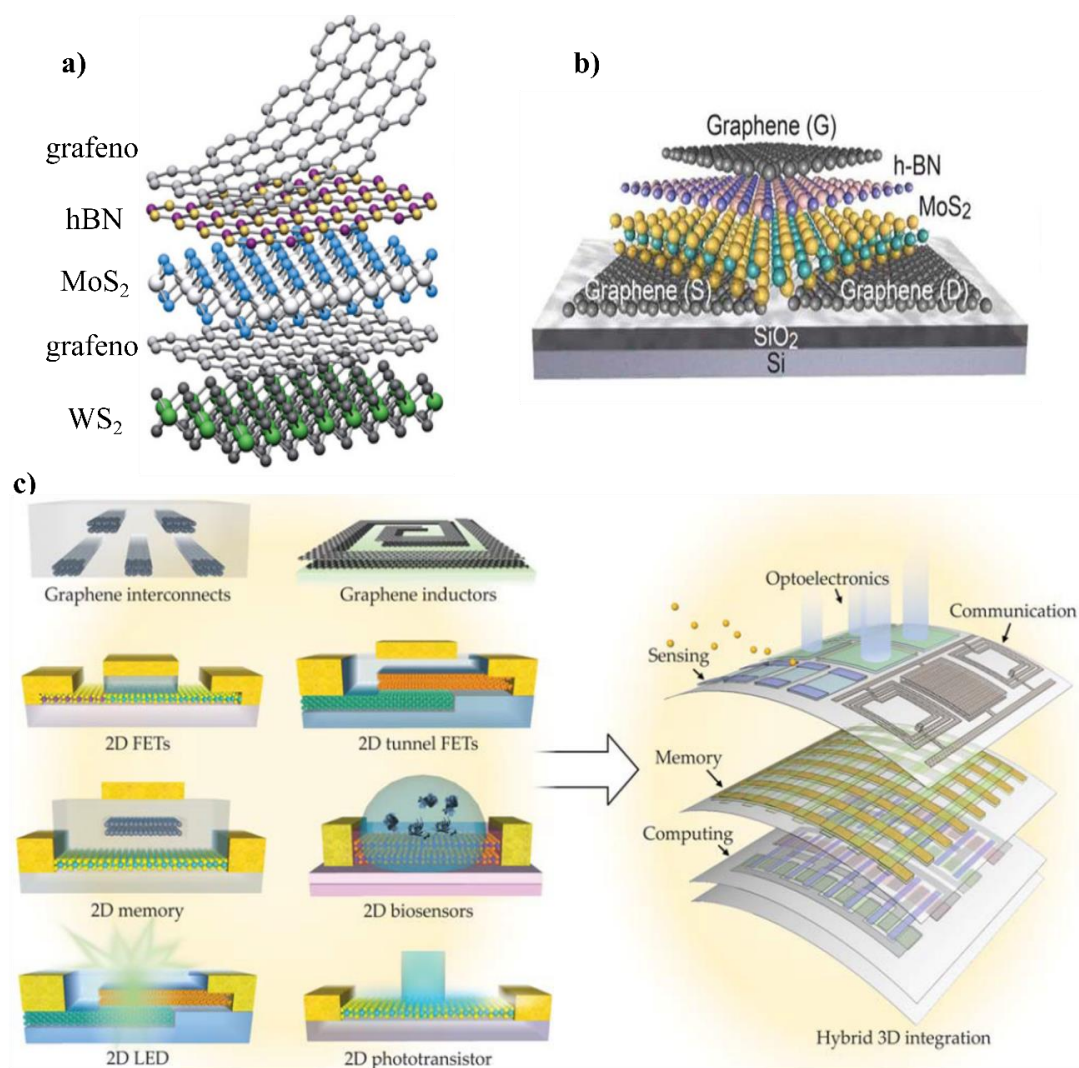


Figura 2: a) Ilustração de uma heteroestrutura formada por diversas estruturas 2D. Figura adaptada da referência¹³. b) Pesquisadores do Berkeley Lab fabricaram o primeiro transistor de efeito de campo totalmente 2D a partir de camadas de MoS₂, hBN e grafeno unidos por ligação de van der Waals¹⁰. c) Ilustração de aplicações envolvendo diferentes materiais 2D, integrando dispositivos ultrafinos com diferentes funcionalidades e características⁸.

O trabalho aqui realizado insere-se neste contexto. A proposta deste trabalho consiste na fabricação de heteroestruturas 2D formadas a partir de grafeno e hBN, com a finalidade de estudar suas propriedades elétricas, visando aplicações em transistores e sensores de gases. Para isso, confeccionamos transistores de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistor*) de grafeno depositado sobre o hBN e os investigamos em diferentes ambientes (concentrações) de hidrogênio molecular (H_2), com temperaturas até 230°C.

O H_2 é a menor molécula existente, sendo também o elemento mais leve e tendo conseqüentemente uma grande tendência de vazamentos. Além disso, é um gás altamente volátil, combustível, incolor, inodoro e indetectável aos sentidos humanos. Atualmente, o H_2 é detectado por meio de sistemas que muitas vezes envolvem o uso de equipamentos como os de cromatografia gasosa e os de espectroscopia de massa¹⁷. Esses equipamentos são de grande porte, caros, necessitam de manutenção constante, e não ficam integrados diretamente às linhas de produção, armazenamento e transporte do hidrogênio. Essa dificuldade logística propicia, portanto, uma demanda elevada por sensores de hidrogênio seletivos, compactos e acoplados à cadeia de produção e distribuição

Na literatura, existem vários trabalhos demonstrando o potencial de materiais 2D para o sensoriamento de gases^{15,18,19}. Em geral, os sensores de grafeno são baseados na interação do canal do dispositivo (o grafeno) com moléculas gasosas, alterando a resistência elétrica total do dispositivo. Em alguns casos, para facilitar a interação com o gás de interesse, a superfície do grafeno é funcionalizada com biomoléculas²⁰ e nanopartículas metálicas²¹, como ilustrado na Figura 3a e 3b. Nesses arranjos, a resposta elétrica medida é consequência de uma interação entre o gás e o “canal” de grafeno (funcionalizado ou não) entre os dois contatos metálicos¹⁹.

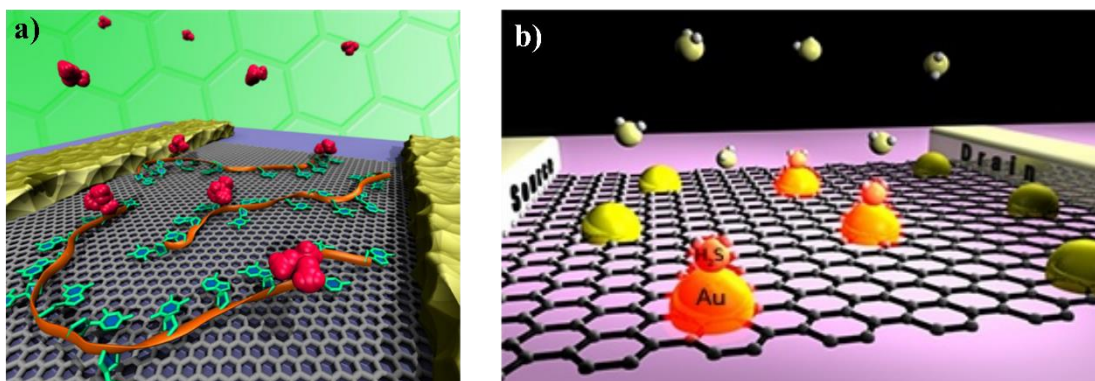


Figura 3: Ilustração da funcionalização do canal de grafeno com biomoléculas (a)²⁰ e com nanopartículas metálicas (b) para melhora na capacidade de sensoriamento de moléculas gasosas²¹. Figuras retiradas das referências citadas.

Na literatura, também é possível encontrar trabalhos evidenciando que a interface metal-grafeno exerce importante influência na condução eletrônica dos dispositivos de grafeno. Por exemplo: em dispositivos projetados com dois contatos ou quatro terminais invasivos (cujo contato cruza o canal de condução), é comum observar uma assimetria na condutividade elétrica ambipolar (condução por elétrons e por buracos) no grafeno²²⁻²⁵. Essa assimetria é resultado de interações eletrostáticas existentes entre o grafeno e o contato metálico, refletindo na indução de uma dopagem local na região dos contatos. Esses trabalhos reportam as influências da interface metal-grafeno para o transporte eletrônico do dispositivo como sendo estáticas, ou seja, cuja dopagem local e suas consequências dependam somente da escolha do metal utilizado e não possam ser controladas após a confecção dos dispositivos^{22-24,26,27}. Contudo, mostramos nesta tese que é possível obter uma modulação controlada e reversível dessa interface metal-grafeno via interação com H_2 , e essa modificação garante um novo método de sensoriamento seletivo dessa molécula.

1.1 – Organização da tese

Esta tese foi organizada em 6 capítulos. No capítulo 2 descrevemos o grafeno e suas principais características estruturais e eletrônicas. Apresentamos uma abordagem teórica sobre os mecanismos de transporte eletrônico envolvidos na condução dos

dispositivos de grafeno, além da influência imposta pela presença dos contatos metálicos na condutividade desse material. Com as teorias de transporte (Boltzmann e Landauer) apresentadas no capítulo 2, propomos um modelo que permite a estimativa de parâmetros geométricos das heterojunções (junção pn) induzidas entre o grafeno e contato de cromo/ouro (Cr/Au).

No capítulo 3 apresentamos os procedimentos experimentais, desde a obtenção do grafeno, confecção dos dispositivos FET sob o substrato de hBN e sua caracterização elétrica nas diferentes atmosferas estudadas: vácuo e em Argônio. Já os resultados experimentais estão descritos em dois capítulos: o capítulo 4 trata da observação de um fenômeno histerético na condutividade dos dispositivos de grafeno/hBN em temperaturas superiores à ambiente; o capítulo 5 descreve o estudo da modulação controlada e reversível da interface metal-grafeno por meio de moléculas de hidrogênio. Por fim, as considerações finais são descritas no capítulo 6.

Referências

- 1 S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 3rd edn., 2006.
- 2 A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Falco, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. a. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, C. Galiotis, A. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, C. W. J. Beenakker, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. H. Hong, J. H. Ahn, J. M. Kim, H. Zirath, B. J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I. a. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander and J. Kinaret, *Nanoscale*, 2014, **7**, 4598–4810.
- 3 Z. I. Alferov, *Semiconductors*, 1998, **32**, 1–14.
- 4 K. Nomura and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 1–4.
- 5 A. F. Young, C. R. Dean, L. Wang, H. Ren, P. Cadden-Zimansky, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, K. L. Shepard and P. Kim, *Nat. Phys.*, 2012, **8**, 550–556.
- 6 C. Brun, T. Cren and D. Roditchev, *Supercond. Sci. Technol.*, 2017, **30**, 13003.
- 7 T. Uchihashi, *Supercond. Sci. Technol.*, 2017, **30**, 13002.
- 8 P. Ajayan, P. Kim and K. Banerjee, *Phys. Today*, 2016, **69**, 38–44.
- 9 <http://meiobit.com/366769/ibm-globalfoundries-samsung-primeiros-chips-5-nanometros-mais-potentes-muito-mais-economicos-solucao-vai-demorar-para-se-tornar-real/>.
- 10 <http://gizmodo.com/berkeley-labs-2d-transistor-could-supercharge-tomorrows-1584558279>.
- 11 K. F. Mak and J. Shan, *Nat. Photonics*, 2016, **10**, 216–226.
- 12 F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey and A. Ramasubramaniam, *Nat. Photonics*, 2014, **8**, 899–907.
- 13 A. K. Geim and I. V Grigorieva, *Nature*, 2013, **499**, 419–425.
- 14 W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande and Y. H. Lee, *Mater. Today*, 2017, **0**, 1–15.
- 15 U. Latif and F. L. Dickert, *Sensors*, 2015, **15**, 30504–24.
- 16 P. Avouris, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4285–4294.
- 17 R. B. Gupta, *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*, Boca Raton, 1st edn., 2008.
- 18 T. W. Kohl, Claus-Dieter, *Gas Sensing Fundamentals*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Springer S., 2014, vol. 15.
- 19 T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black and U. Banach, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2011, **157**, 329–352.
- 20 Y. Lu, B. R. Goldsmith, N. J. Kybert and A. T. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 83107.
- 21 V. Tjoa, W. Jun, V. Dravid, S. Mhaisalkar and N. Mathews, *J. Mater. Chem.*,

- 2011, **21**, 15593.
- 22 B. Huard, N. Stander, J. A. Sulpizio and D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 121402(R).
- 23 T. Low, S. Hong, J. Appenzeller, S. Datta and M. S. Lundstrom, *IEEE Trans. Electron Devices*, 2009, **56**, 1292–1299.
- 24 Y. Wu, V. Perebeinos, Y. M. Lin, T. Low, F. Xia and P. Avouris, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 1417–1423.
- 25 T. Mueller, F. Xia, M. Freitag, J. Tsang and P. Avouris, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 1–6.
- 26 G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. Van Den Brink and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 4–7.
- 27 D. B. Farmer, G. M. Roksana, V. Perebeinos, Y. M. Lin, G. S. Tuievski, J. C. Tsang and P. Avouris, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 388–392.

Capítulo 2

Propriedades Gerais do Grafeno

Propriedades Gerais do Grafeno

Neste capítulo apresentamos uma introdução das propriedades físicas do grafeno que lhe rendem lugar de destaque na pesquisa em física da matéria condensada. Começamos discutindo a estrutura eletrônica e cristalina do grafeno, seguindo com a descrição dos principais conceitos acerca das teorias envolvidas no transporte eletrônico em grafeno. A teoria apresentada aqui dará suporte para a compreensão dos resultados experimentais que serão discutidos nos próximos capítulos.

2.1 – Grafeno

O grafeno^{1,2} é uma estrutura bidimensional formada por átomos de carbono dispostos de maneira hexagonal no estado de hibridização do tipo sp^2 . Nesta configuração, o carbono apresenta três elétrons ligados covalentemente em um ângulo de 120° entre as ligações, formando a ligação σ . São essas as ligações responsáveis pela rigidez da rede do grafeno – alto módulo de Young³ $E = 800$ GPa. Enquanto que o quarto elétron ocupa um orbital p_z , perpendicular ao plano da folha de grafeno, formando a ligação π como ilustrado na Figura 2.1a. Estes elétrons estão mais fracamente ligados aos átomos e podem se locomover na rede cristalina ou serem excitados para níveis eletrônicos mais energéticos. Assim, os elétrons π são os mais importantes para a determinação das propriedades ópticas e eletrônicas do grafeno^{1,2}.

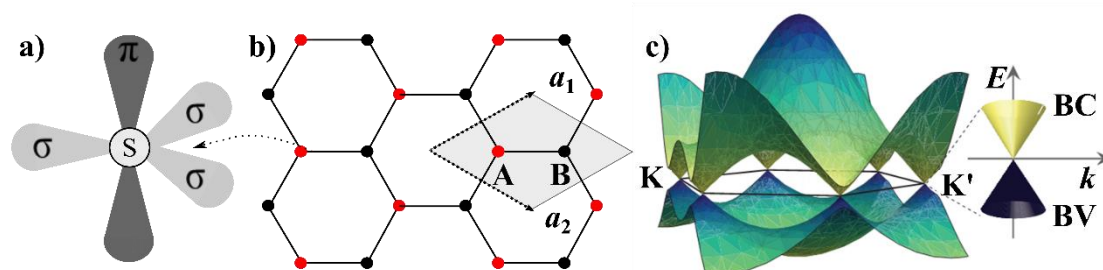


Figura 2.1: a) Modelo esquemático dos orbitais sp^2 dos átomos de carbono ; b) Estrutura cristalina do grafeno na forma hexagonal, com os vetores da célula unitária. A célula unitária possui dois átomos (A e B) e é delimitada pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 ; c) Relação de dispersão dos 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, destacando a banda de valência (BV) e condução (BC)⁴. Figuras adaptadas.

2.2 – Estrutura cristalina e eletrônica do grafeno

A descrição da estrutura cristalina e eletrônica do grafeno baseia-se no modelo de uma camada de átomos de carbonos na estrutura de favos de mel. No grafeno, os vetores unitários da rede de Bravais são do tipo trigonal plana, com dois átomos inequivalentes por célula unitária (representada pela área demarcada em cinza, na Figura 2.2b), que dão origem a duas sub-redes, A e B, representadas pelos átomos em vermelho e preto. Assim, os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede direta podem ser escritos em coordenadas cartesianas:

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

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 $1,42 \text{ \AA}$. Já os vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 construídos a partir do espaço real, podem ser escritos como:

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

Para descrever a estrutura de bandas de energia do grafeno, a aproximação muito utilizada é o *Tight-Binding*. Neste método, consideram-se as funções de onda dos elétrons como uma combinação linear de orbitais atômicos⁵. Além disso, utiliza-se como base as funções de Bloch construídas a partir do orbital $2p$ não hibridizado. A Figura 2.2c apresenta a curva de dispersão de energia obtida pelo modelo para as bandas de valência (BV) e condução (BC) do grafeno em toda a zona de Brillouin. Essas bandas formam duas superfícies que se tocam apenas nos pontos de alta simetria K e K' , que são também conhecidos como pontos de Dirac, ou ponto de neutralidade de carga (PNC). Devido a essa característica, o grafeno é considerado um semicondutor de *gap* zero. Ao expandir a dispersão de energia em torno do PNC, observa-se que sua energia em função dos vetores de onda é linear e simétrica como ilustrado na ampliação da Figura 2.3b. Nessa aproximação, a dinâmica dos portadores do grafeno é governada por um Hamiltoniano

semelhante ao de Dirac (sem massa) – $H = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}$, onde $\vec{\sigma}$ é um vetor 2D ($\vec{\sigma} \equiv \sigma_x \hat{i} + \sigma_y \hat{j}$), cujas componentes são as matrizes de Pauli; \vec{k} é o vetor momento da quase-partícula; v_F é a velocidade de Fermi ($v_F = 10^6$ m/s) e \hbar é a constante de Planck ($\hbar = h/2\pi$). Estes portadores podem então ser entendidos como partículas relativísticas, com seus autovalores de energias sendo expressos por^{1,2}:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}| \quad (2.3)$$

Os sinais \pm indicam as bandas de condução (-) e valência (+), respectivamente. Essa relação de dispersão é formalmente igual à solução da equação de Dirac para uma partícula relativística com massa de repouso (m_0) igual a zero, dada por⁶:

$$\varepsilon = \sqrt{m_0^2 c^4 + \hbar^2 c^2 k^2} \quad (2.4)$$

onde c é a velocidade da luz. Ao excluir o termo da massa de repouso, a relação de dispersão, $\varepsilon \approx \hbar c k$, pode ser comparada com a equação 2.3, 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 ($v_F \sim c/300$), isto é, apresentam um comportamento quase-relativístico¹. Outra curiosidade dos estados eletrônicos no grafeno deve-se às características da função de onda em estados próximos ao ponto de Dirac. Como a função de onda de cada estado eletrônico próximo aos pontos K (ou K') são compostos por estados pertencentes a duas sub-redes (A e B), descreve-se a função de onda deste estado (ψ) através da combinação linear das autofunções (φ) relativas às sub-redes do grafeno na seguinte forma:

$$\psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \varphi_A(\vec{r}) \\ \varphi_B(\vec{r}) \end{pmatrix} \sim \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.5)$$

onde $\theta = \arctan(k_x/k_y)$ é o ângulo entre o vetor momento \vec{k} e a componente no eixo x ; e o sinal + (-) corresponde a novamente a BC (BV).

Para a rede hexagonal do grafeno existem duas funções de onda para serem resolvidas, uma para cada ponto de simetria K e K' , sendo uma o complexo conjugado da outra. Assim, devido a este segundo grau de liberdade, o grafeno é dotado de degenerescência igual a 4; 2 relativo ao *valley*, isto é, devido à presença dos dois pontos inequivalentes na rede recíproca (K e K'), e 2 relativo ao *spin*^{1,7,8}. Além disso, a componente vetorial apresentada na função de onda acima torna distinta a função de onda para cada direção de propagação da mesma, determinando assim propriedades de simetria “quirais” para o transporte de cargas no grafeno ⁷.

2.2.1 – Densidade de estados e portadores de carga no grafeno

Grafeno não dopado é um semiconductor de *gap* zero, 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 anterior, e dada pela eq. 2.3. Já a correspondente densidade de estados para um ponto situado na energia de Fermi (E_F) é dada por:

$$g_{2D}(\varepsilon_F) = \frac{dn}{d\varepsilon_F} = \frac{g_s g_v E_F}{2\pi \hbar^2 v_F^2} = \frac{2E_F}{\pi \hbar^2 v_F^2} \quad (2.6)$$

onde n é o número de elétrons por unidade de unidade de área; g_s e g_v são as degenerescências de *spin* e *valley*, respectivamente. Através desta relação tem-se que a densidade de estados para uma monocamada de grafeno é diretamente proporcional à energia do nível de Fermi, como ilustrado na Figura 2.2.

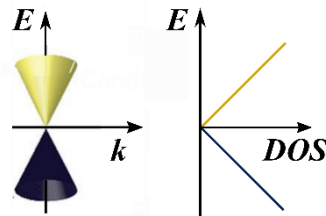


Figura 2.2: Dispersão de energia para o grafeno no regime de baixas energias, indicando simetria para elétrons (laranja) e buracos (azul). A densidade de estados (DOS) é linear em função da energia e desaparece no ponto de Dirac.

A densidade de portadores de carga por área para um sistema 2D é dada por:

$$n = \int f(E)g(E)dE = g_s g_v \int_0^{k_F} \frac{(2\pi k)}{(2\pi)^2} dk = \frac{k_F^2}{\pi} \quad (2.7)$$

Devemos destacar que a eq. 2.7 é dada para $T = 0$ K. Nessa equação $f(E)$ é a função ocupação de Fermi-Dirac dada por:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(\mu-E_F)}{k_B T}} + 1} \quad (2.8)$$

onde μ é o potencial químico do estado \bar{k} ; k_B é a constante de Boltzmann; T é a temperatura do sistema. A eq. 2.8 apresenta assim a dependência térmica da função ocupação de Fermi-Dirac. Agora, na Figura 2.3 é ilustrado a função distribuição para valores de temperaturas diferente de zero kelvin. Na figura observa-se que para $T = 0$ K a função ocupação é $f(E) = 1$, logo a densidade de portadores é dada pela eq. 2.7. Já para temperaturas $T > 0$ K, há uma imprecisão em energia de forma que $f(E) < 1$, logo a densidade portadores deveria ser corrigida. Porém, devemos mencionar que mesmo em temperaturas de 500 K, a imprecisão energética é pequena, de tal forma que é possível manter uma boa aproximação para $\mu \approx E_F$ e $f(E) = 1$, mantendo assim a eq. 2.7 para definir a densidade de portadores total no grafeno.

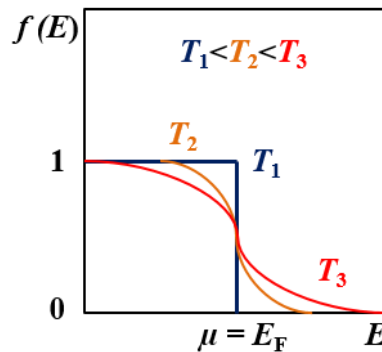


Figura 2.3: Ilustração da função distribuição de Fermi-Dirac em $T_1 = 0$ K, e para valores de temperaturas maiores, onde $T_1 < T_2 < T_3$.

Assim, temos que:

$$k_F = \sqrt{n\pi} \quad (2.9)$$

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:

$$E_F = \hbar v_F k_F = \hbar v_F \sqrt{n\pi} \quad (2.10)$$

onde n é a densidade de portadores de carga (elétrons ou buracos). Como a densidade de portadores de carga é controlada pela tensão de porta imposta no 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 concentração de carga n injetadas com a aplicação da voltagem de porta pode ser encontrada via equações de um capacitor de placas paralelas, como mostrado por:

$$Q = nAe = CV \quad (2.11)$$

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_g por unidade de área, para o caso de um capacitor de placas paralelas, é dada por:

$$C_g = \frac{\epsilon_0 \epsilon_d}{t} \quad (2.12)$$

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_d é a constante dielétrica do substrato (SiO_2 , = 3.9 e hBN = 3.9); t é a distância entre as placas, ou seja, a distância entre o terminal de porta e o grafeno. Logo, rearranjando as equações 2.11 e 2.12, obtemos que:

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_d V}{et} \quad (2.13)$$

onde, por questão de conveniência chamaremos $\alpha = \frac{\epsilon_0 \epsilon_d}{et}$. Logo, a concentração de portadores carga é dada por:

$$n = \alpha(V_G - V_{\text{PNC}}) \quad (2.14)$$

onde $(V_G - V_{\text{PNC}})$ é a tensão efetiva no material, sendo V_G a tensão de porta aplicada e V_{PNC} a tensão no PNC do grafeno. Assim, a densidade de portadores de carga injetados sobre o grafeno é proporcional à tensão de porta aplicada no dispositivo. Finalmente, assumindo que o grafeno não esteja dopado ($V_{\text{PNC}} = 0 V$) a relação entre a energia do último estado ocupado e a tensão de porta é dada por:

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{\pi \alpha V_G} \quad (2.15)$$

Através desta relação, percebe-se que é possível varrer diferentes posições de energia na banda 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 eq. 2.15.

2.3 – Transporte eletrônico no grafeno

Desde o isolamento experimental do grafeno por técnicas acessíveis em 2004⁹, iniciou-se uma investigação científica em escala mundial das suas propriedades físicas. Além disso, tornou-se possível entendermos um pouco mais sobre o transporte eletrônico nesse material. Desta forma, descrevemos abaixo algumas das propriedades do transporte eletrônico no grafeno que são importantes para o entendimento dos resultados experimentais que apresentaremos em seguir.

2.3.1 – Medidas de efeito de campo e condução elétrica ambipolar

Medidas das propriedades eletrônicas do grafeno são normalmente estudadas em dispositivos confeccionados na configuração de transistores de efeito de campo. Nesse arranjo, controla-se a posição do nível de Fermi e a condutividade do grafeno pela aplicação de um potencial de porta⁹⁻¹¹. A Figura 2.4a exemplifica uma medida elétrica da condutividade *versus* tensão de porta. A partir dessa figura é possível destacar algumas características importantes do grafeno, como: comportamento de condução elétrica ambipolar e o mínimo de condutividade.

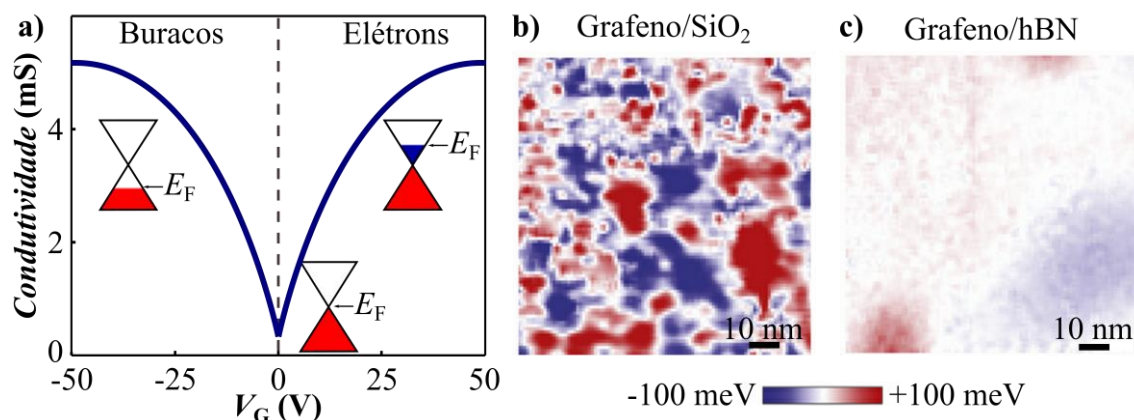


Figura 2.4: a) Condutividade versus tensão de porta (V_G) para um dispositivo de grafeno. A aplicação da tensão de porta impõe certo número de portadores (elétrons ou buracos) no grafeno, elevando ou abaixando o nível de Fermi (E_F), em relação às BV e BC (ilustrado nos cones); b) Mapa de energia no grafeno relativo às ilhas de cargas negativas (elétrons em azul) e positivas (buracos em vermelho) no dielétrico. A alta densidade de cargas no substrato influencia diretamente no σ_0 , além de contribuir para um maior espalhamento de carga, diminuindo a mobilidade eletrônica¹²⁻¹⁴. Em amostras de grafeno sobre o hBN essa densidade é reduzida (c), elevando assim a mobilidade eletrônica¹⁵.

Comportamento ambipolar significa que a condução eletrônica no grafeno pode ocorrer via buracos, ou por elétrons, dependendo do potencial químico imposto no sistema. Atinge-se o comportamento ambipolar pela variação da posição do nível de Fermi no interior da BV (transporte por buracos) ou BC (transporte por elétrons). A variação da posição do E_F é obtida através da aplicação de uma tensão de porta negativa (transporte por buracos) ou positiva (transporte por elétrons), como indicado na Figura

2.4a. Na configuração FET, a tensão de porta induz ou retira portadores de carga no grafeno, e a dopagem é estimada pelo modelo já descrito (eq. 2.14).

Para o caso do grafeno intrínseco, ou seja, sem dopagem externa, a energia de Fermi se encontra exatamente entre a banda de valência e condução. Nessa condição, o grafeno apresenta densidade de estados nula, o que refletiria em uma condutividade também nula, que não é observada experimentalmente. O valor finito obtido nas medidas elétricas se deve a efeitos de corrugações e imperfeições do substrato e/ou grafeno, dopantes externos e temperatura (flutuação térmica)¹⁶⁻¹⁸. Todavia, o valor finito da condutividade é atribuída principalmente à existência de cargas presas ao substrato¹⁹, pois tais cargas geram poços ou ilhas de cargas (Figura 2.4b-c) que aumentam o espalhamento eletrônico no grafeno¹⁵. A combinação dos efeitos descritos acima resulta na existência de uma condutividade mínima ou residual de $\sigma_0 \sim 4e^2/h$.

2.3.2 – Mobilidade eletrônica de efeito de campo

A mobilidade eletrônica (μ) é definida como a relação entre a velocidade de deriva e o campo elétrico aplicado, $\langle \vec{v} \rangle = \mu \vec{E}$. Além disso, temos que a densidade de corrente \vec{J} que atravessa um material de área A é $\vec{J} = en\langle \vec{v} \rangle = \sigma \vec{E}$. Logo, relacionando ambas definições obtém-se o modelo clássico de Drude^{5,20}:

$$\sigma = en\mu \tag{2.16}$$

Esse modelo correlaciona a mobilidade eletrônica com a condutividade e a concentração de portadores de carga induzidos pela tensão de porta. Para dispositivos confeccionados na configuração do tipo FET, a mobilidade eletrônica dos portadores de carga é inferida através da curva da condutividade versus tensão de porta, de acordo:

$$\mu = \frac{1}{C_g} \left(\frac{d\sigma}{dV_G} \right) = \frac{1}{e} \left(\frac{d\sigma}{dn} \right) \tag{2.17}$$

Nota-se que as unidades de μ são $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Para o cálculo dessa grandeza é de suma importância conhecer os fatores geométricos da amostra. Pois, ao se tratar de uma

configuração do tipo FET, deve-se calcular o valor da capacitância gerada pelo dielétrico de acordo com a eq. 2.12. Além disso, a mobilidade eletrônica é relevante pois reflete a qualidade dos dispositivos estudados, ou seja, quanto maior a mobilidade dos portadores de carga, maior a qualidade dos mesmos. Por exemplo, as mobilidades eletrônicas das amostras de grafeno/hBN obtidas nesta tese são da ordem de $7.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e $\sim 40.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ quando medidos em $T = 500 \text{ K}$ e 4 K , respectivamente. Enquanto que amostras de grafeno/SiO₂ apresentaram valores da ordem de $1.500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ($T = 500 \text{ K}$). Valores que estão de acordo com trabalhos anteriores¹².

2.3.3 – Dopagem intrínseca e extrínseca do grafeno

Na Figura 2.4a apresentamos uma curva da condutividade versus tensão de porta para um dispositivo de grafeno. Nessa figura observa-se o PNC localizado exatamente em $V_G = 0 \text{ V}$. Essa observação nos garante que o grafeno se encontra neutro, ou seja, o E_F está posicionado exatamente entre as BV e BC, garantindo as características intrínsecas do material. Esse tipo de comportamento neutro deve-se ao fato de o grafeno não apresentar nenhuma dopagem intrínseca como ilustrado na Figura 2.5 (curva verde central), ou seja, sua forma cristalina garantiria a existência do E_F sempre entre as BC e BV. Contudo, medidas experimentais demonstram que a PNC normalmente encontra-se deslocado para valores positivos (curva vermelha na Figura 2.5) ou negativos (curva azul na Figura 2.5) de tensão de porta, indicando a presença de dopantes externos. Desta forma, é importante também definir dopagem extrínseca do grafeno, podendo essa ser causada por diversas fontes externas, intencionais ou não.

Dopagem não intencional em dispositivos de grafeno ocorre quando esses são expostos ao ambiente (umidade e oxigênio) ou devido a utilização do substrato de SiO₂ como superfície de contato com o grafeno²¹. A presença de moléculas de água e oxigênio retiram elétrons do grafeno, deslocando o PNC para valores positivos de V_G (dopagem tipo-*p*), enquanto que as ligações pendentes da superfície do SiO₂ doam elétrons ao grafeno, deslocando o PNC para valores negativos V_G (dopagem tipo-*n*)²², como ilustrado na Figura 2.5. Assim, devido a existência da dopagem extrínseca (n_0) em dispositivos de grafeno, a dopagem eletrostática tipo-*n* será dada pela condição $V_G - V_{\text{PNC}} > 0 \text{ V}$ e a condição de dopagem tipo-*p* será dada por $V_G - V_{\text{PNC}} < 0 \text{ V}$. A diferença entre a posição

do PNC em relação ao zero da tensão de porta (seta preta tracejada na parte superior da Figura 2.5) indica a densidade de portadores extrínsecos n_0 presente no grafeno (seta preta na parte inferior da Figura 2.5).

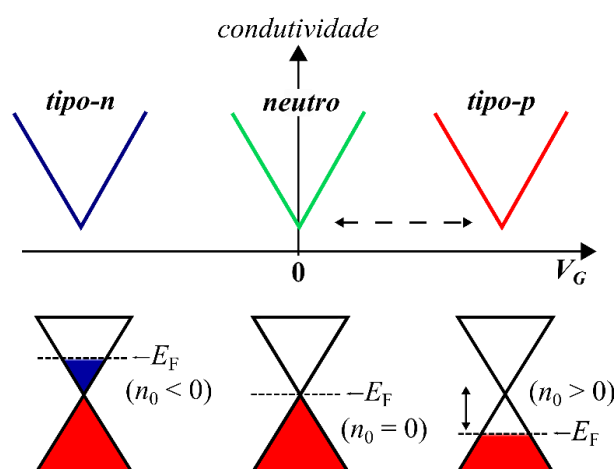


Figura 2.5: Diagrama representativo da curva da condutividade versus tensão de porta para um dispositivo de grafeno neutro (curva verde e no centro), bem como para os dois casos de dopagem: tipo-n (curva azul e na esquerda) e tipo-p (curva vermelha e na direita). Os cones ilustram a influência da dopagem no grafeno, com as respectivas posições do E_F . A cor vermelha (azul) representa os buracos (elétrons). A diferença entre a posição do PNC em relação ao zero de porta (seta preta) indica a densidade de portadores extrínsecos presente no grafeno.

Como será apresentado posteriormente, para reduzir o impacto dos contaminantes extrínsecos nos dispositivos de grafeno, realizamos nesta tese medidas em atmosfera controlada e inerte de Argônio e em vácuo. Além disso, fizemos uso do substrato de hBN que elimina a dopagem tipo-n induzida pelo SiO_2 , e aumenta a mobilidade eletrônica dos dispositivos¹².

2.3.4 – Mudança na concentração de portadores de carga via campo elétrico: Dopagem eletrostática

Nas seções anteriores apresentamos como a tensão de porta aplicada na configuração FET é capaz de modificar a posição do nível de Fermi no grafeno. Esse tipo de processo que depende da aplicação de um campo elétrico externo é denominado de dopagem eletrostática do material. Para dispositivos de grafeno intrínsecos (PNC em $V_{\text{PNC}} = 0$ V) podemos então definir que para $V_G > 0$ V e $V_G < 0$ V temos uma dopagem

eletrostática tipo-*n* e tipo-*p* (em que os portadores majoritários são elétrons e buracos), respectivamente. A indução de portadores de carga no grafeno é então definida na região de atuação do campo elétrico induzido pela tensão de porta. Na Figura 2.6a ilustra-se uma configuração FET denominada de *back-gate*, pois a tensão de porta é aplicada na região inferior do dispositivo de grafeno, então define-se a tensão de porta como sendo V_{BG} .

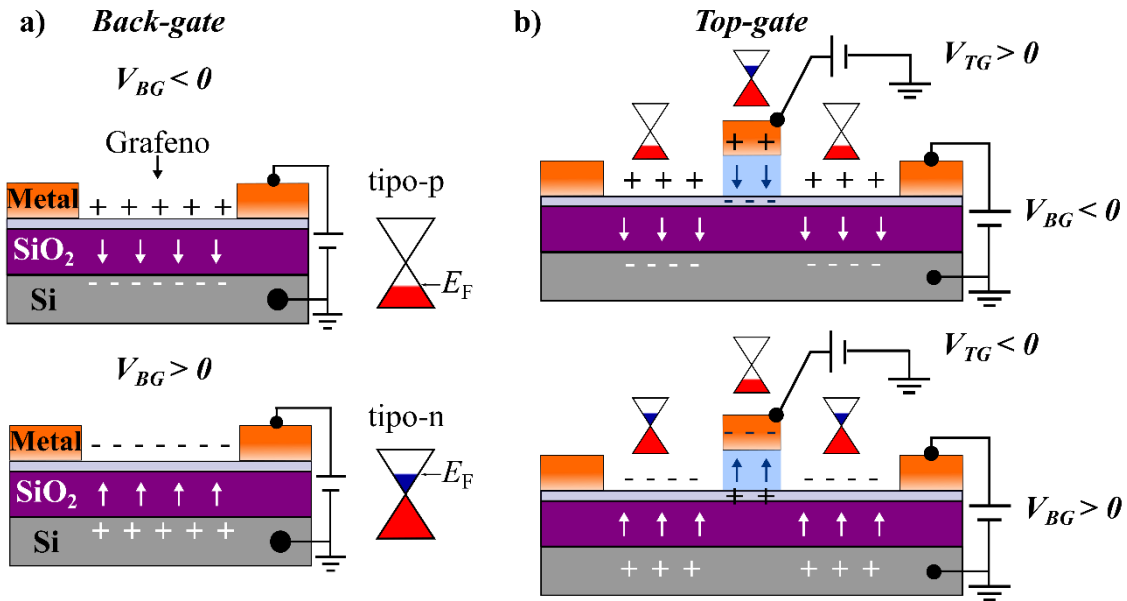


Figura 2.7: a) Dispositivo grafeno-FET na configuração *back-gate*, onde é gerado um campo elétrico através do óxido de silício pela aplicação de uma tensão de *back-gate* (V_{BG}), modificando a posição do E_F no interior das BV ou BC (ilustrado nos cones). b) Dispositivo grafeno-FET combinando as configurações *back-* e *top-gate*. A aplicação de uma tensão denominada *top-gate* (V_{TG}) no meio do canal de grafeno, juntamente com a tensão de *back-gate* induz junções artificiais do tipo *pnp* ou *nnp*, dependendo do sinal das tensões impostas nas fontes.

A possibilidade de indução de portadores de carga através de um campo elétrico externo no grafeno possibilita também a formação artificial de junções *pnp* ou *nnp* no canal de grafeno. Esse tipo de junção é obtido através da combinação de diferentes campos elétricos, ou seja, a aplicação de duas ou mais tensões de porta. Um exemplo desse tipo de estrutura é apresentado na Figura 2.6b, onde se aplica uma tensão de porta através do silício (denominado *back-gate* - V_{BG}), e uma segunda tensão de porta em um eletrodo colocado no meio do canal de condução (denominado *top-gate* - V_{TG}), isolado por um outro dielétrico (região azul sob eletrodo central). A aplicação de ambas as tensões no grafeno resultará em diferentes concentrações de carga ao longo do canal de grafeno,

causando então o surgimento das junções *npn* ou *pnp* artificiais, dependendo do sinal de tensão imposta no dispositivo. Esse tipo de arquitetura é utilizado para estudar a probabilidade de transmissão eletrônica dos dispositivos de grafeno, permitindo a observação de fenômenos físicos interessantes, como o Tunelamento de Klein^{23,24}.

2.4 – Transporte elétrico difusivo em grafeno

Uma das teorias utilizadas em Estado Sólido para explicar a condução nos materiais é baseada no transporte difusivo de portadores de carga. Esse formalismo é válido para um material condutor que possua comprimento maior do que a distância entre dois processos de espalhamentos eletrônicos (livre caminho médio (l_{mfp})). Além disso, esse formalismo é largamente empregado na descrição de materiais condutores, caracterizados pela presença de centros espalhadores de carga, de diferentes tipos e origens. Desta maneira, pode-se afirmar que essa teoria corresponde a uma extensão do modelo inicial e clássico de Drude. A seguir mostramos que a teoria de transporte de Boltzmann descreve bem a condução em dispositivos de grafeno com pouca influência dos contatos elétricos, por exemplo, em uma barra Hall.

2.4.1 – Teoria de transporte de Boltzmann

Esta teoria é capaz de explicar algumas relações que o modelo inicial de Drude era falho, tais como: influência dos centros espalhadores; livre caminho médio não ser constante; além do fato de mobilidade dos portadores de carga ser independente da densidade de carga. Para tal, essa aproximação trata os portadores de carga de acordo com as equações de movimento da mecânica clássica, porém introduzindo aspectos quânticos do transporte em bandas de energia. Além disso, as taxas de transições entre estados \vec{k} devido ao espalhamento, são calculadas a partir dos estados de Bloch, através da regra de ouro de Fermi. Com base nesse formalismo e inserindo os mecanismos de espalhamento presentes, é possível obter propriedades macroscópicas dos materiais, tais como mobilidade e condutividade eletrônica. Assim, a condutividade de um material condutor segundo o modelo de Boltzmann é dada por^{5,20}:

$$\sigma = \left(\frac{e^2 v_F^2}{2} \right) g_{2D}(\varepsilon_F) \langle \tau \rangle \quad (2.18)$$

onde $g_{2D}(\varepsilon_F)$ é a densidade de estados correspondente para o material em questão. Para obter a eq. 2.18, o modelo de Boltzmann descreve a condução nos materiais através da correlação das perturbações externas: campos elétricos e magnéticos; movimento de difusão dos elétrons; processos de espalhamento^{5,20}. Além disso, garante que na condição estacionária, o espalhamento eletrônico no condutor tem a função de restaurar o equilíbrio do sistema.

No formalismo de Boltzmann, a dificuldade em resolver a eq. 2.18 está baseada na obtenção do tempo de relaxação τ , pois esse varia de acordo com o termo do espalhamento, e depende da razão da taxa de transição entre os estados vazios e ocupados. No caso de espalhamento por impurezas em que a energia dos elétrons permanece a mesma após as colisões (colisão do tipo elástica), τ pode ser expresso por:

$$\frac{1}{\tau(E_k)} = n_{\text{imp}} \int d\theta \int \frac{d^2 k'}{(2\pi)^2} W_k^{k'} [1 - \cos\theta_{k,k'}] \quad (2.19)$$

onde $\theta_{k,k'}$ é o ângulo de espalhamento entre os vetores de ondas \vec{k} e \vec{k}' ; n_{imp} é a concentração de impureza por unidade de área; Nessa equação, a taxa de transição intrínseca $W_k^{k'}$ é dada por pela regra de ouro de Fermi:

$$W_k^{k'} = \frac{2\pi}{v_F} |\langle V_{k,k'} \rangle|^2 \delta(E_k - E_{k'}) \quad (2.20)$$

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

$$\langle V_{k,k'} \rangle = \int d\vec{r} \Psi_{k'}^*(\vec{r}) U_S(\vec{r}) \Psi_k(\vec{r}) \quad (2.21)$$

com $U_S(\vec{r})$ 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, a eq. 2.18 nos diz que é possível obter as propriedades macroscópicas do material (σ , μ) conhecendo-se os potenciais espalhadores $U_S(\vec{r})$ presentes no condutor, uma vez que eles nos fornecerão o tempo de relaxação τ típico para cada processo de espalhamento.

2.5 – Tipos de espalhamento em grafeno

Conforme apresentado na seção anterior, a dificuldade em resolver a equação de Boltzmann baseia-se na obtenção do tempo de relaxação, pois esse depende do tipo dos centros espalhadores presentes no condutor. Dessa forma, é necessário diferenciar as principais fontes de espalhamento de carga em dispositivos de grafeno: impurezas carregadas que geram potenciais de longo alcance (Coulombiano) e impurezas neutras que geram potenciais de curto alcance²⁵⁻²⁷. Apresentamos a seguir como se relaciona a existência desses centros espalhadores através da análise da condutividade do grafeno.

2.5.1 – Espalhamento de longo alcance (impurezas carregadas)

O espalhamento de longo alcance é oriundo principalmente de impurezas carregadas no interior do substrato ou sobre a superfície do grafeno¹⁹. Dada a dispersão energética do grafeno (que leva a uma densidade de estados proporcional à energia), espera-se que sua condutividade tenha um comportamento sublinear com a densidade de portadores^{1,2}. Contudo, em dispositivos com baixas mobilidades eletrônicas observa-se um comportamento linear, que foi compreendido através da teoria de transporte de Boltzmann, onde nesse modelo a linearidade decorre de espalhamentos de longo alcance^{19,25,28}, segundo:

$$\sigma_L = Ce \left| \frac{n}{n_{imp}} \right| + \sigma_0 \quad (2.22)$$

onde $C = 5 \times 10^{15} V^{-1} s^{-1}$ é uma constante, e a relação $\mu = C/n_{imp}$ depende da densidade de impurezas carregadas (n_{imp}); Portanto, pode-se afirmar que a mobilidade eletrônica

independe da concentração de portadores de carga n , porém, varia inversamente com concentração de impurezas n_{imp} ; σ_0 é o termo relativo condutividade residual no limite de $n \rightarrow 0$. O potencial, descrito por tal impureza com uma carga Q , dado por $U_s(\vec{r}) = eQ/4\pi\epsilon_0\epsilon_r r$ com um alcance de até dezenas de nanômetros^{19,25,28}. Na Figura 2.7 pode-se visualizar o comportamento do potencial em função da distância (r):

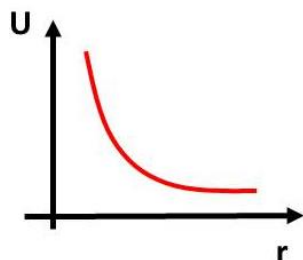


Figura 2.7: Esquema ilustrativo do comportamento de um potencial Coulombiano ou de longo alcance dada por $U_s(\vec{r}) = 1/|r|$.

A Figura 2.8a apresenta a verificação experimental da teoria de transporte de Boltzmann durante a exposição do grafeno a íons de potássio²⁵. A dependência da condutividade em função da tensão de porta foi avaliada para o dispositivo intrínseco e após cada intervalo de dopagem. Na figura nota-se que a condutividade passa de um caráter sublinear (amostra intrínseca em $t = 0$ s) para um caráter mais linear. A mobilidade diminui com o aumento da concentração de impurezas (Figura 2.8b), além da posição do mínimo de condutividade deslocar-se para valores mais negativos. Essas características refletem bem o fato de os dopantes externos se comportarem como centros espalhadores que alteram o transporte eletrônico no grafeno.

Ao comparar a modelagem dos resultados experimentais na Figura 2.8a, percebe-se que a eq. 2.22 descreve bem a parte linear da curva da condutividade (curvas $t > 12$ s). Além disso, relaciona o aumento monotônico da condutividade com a concentração de portadores; o fato de a mobilidade eletrônica depender da concentração de portadores e depender apenas de n_{imp} ; além de reproduzir a existência do mínimo de condutividade. Contudo, esse modelo apresenta uma pequena discrepância para as amostras intrínsecas e com maior mobilidade eletrônica, por exemplo: o caráter sublinear na curva de condutividade (medida em $t = 0$ s) não é plenamente satisfeito pelo modelo proposto dado através da eq. 2.22. Na tentativa de corrigir essa pequena discrepância, foi proposto um

aperfeiçoamento desse modelo com a incorporação do termo relativo ao espalhamento de curto alcance, que será apresentado a seguir.

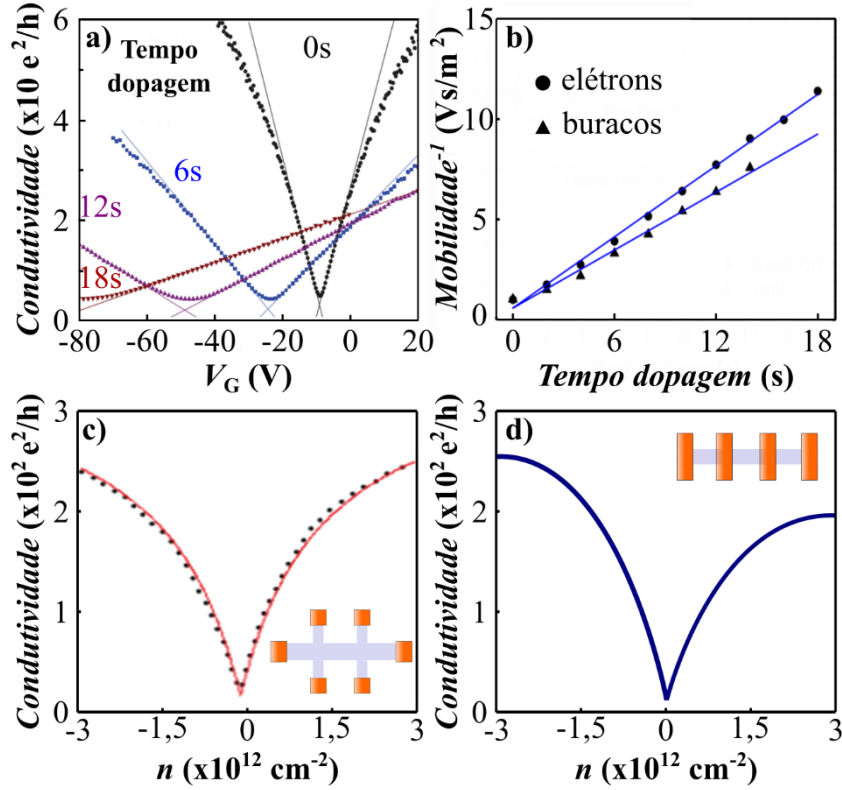


Figura 2.8: a) Condutividade em função da tensão de porta V_G para a amostra de grafeno intrínseca e quando sujeita a diferentes tempos de dopagem com íons de potássio. Linhas em cinzas são obtidas pela eq. 2.22; b) Inverso da mobilidade de elétrons e buracos versus o tempo de dopagem²⁵. c) Medida experimental (curva preta tracejada) e teórica segundo eq. 2.23 (curva vermelha) da condutividade em função da concentração de portadores para uma amostra com mobilidade eletrônica de $\sim 60.000 cm^2/Vs$ na geometria de barra Hall (*inset*)¹². d) Condutividade assimétrica entre os portadores de carga em grafeno para uma amostra medida na geometria invasiva (*inset*). Figuras adaptadas das referências citadas.

2.5.2 – Espalhamento de curto alcance (defeitos ou vacâncias)

Centros espalhadores de curto alcance podem ser modelados como discos de raio R_0 , em que R_0 é tipicamente da ordem dos vetores primitivos da rede, ou seja, esses centros espalhadores geram potenciais com alcance da ordem da distância interatômica na rede do grafeno. O efeito desses potenciais espalhadores é tal que a função de onda

eletrônica é nula para $r < R$. A forma circular no modelo leva em conta a isotropia do processo de espalhamento, uma vez que os centros produzem um potencial espalhador radialmente simétrico dado por $U_s(\vec{r}) = R_0\delta(\vec{r})$, e representado pela Figura 2.9.

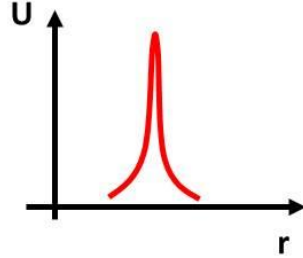


Figura 2.9: Esquema ilustrativo do comportamento de um potencial Delta ou de curto alcance dada por $U_s(\vec{r}) = R_0\delta(\vec{r})$.

O termo de curto alcance refere-se ao potencial induzido devido a existência de defeitos, vacâncias ou impurezas neutras presentes na rede do grafeno^{12,26,28,29}. Assim, ao considerar a incorporação do termo relativo ao espalhamento de curto alcance (ρ_s), que se trata de uma componente constante^{27,28}, ao modelo apresentado na equação 2.22 obtém-se a equação que descreve o transporte elétrico difusivo para o grafeno:

$$\sigma_{Dif}^{-1} = \rho_s + (ne\mu + \sigma_o)^{-1} \quad (2.23)$$

Em suma, a eq. 2.23 trata do modelo de transporte elétrico difusivo para o grafeno, levando em consideração a condutividade em função da ação de diferentes mecanismos de espalhamento de carga – potencial de longo e curto alcance – segundo o modelo de Boltzmann. Além disso, essa equação descreve o transporte eletrônico das amostras confeccionadas na geometria com pouca influência dos contatos na condutância, por exemplo, em uma barra Hall (*inset* da Figura 2.8c). Esse tipo de arranjo é considerado do tipo não invasivo, pois a corrente circula majoritariamente através do canal de grafeno. Assim, este modelo (eq. 2.23) reproduz razoavelmente bem os mecanismos de espalhamento eletrônico no grafeno, refletindo em um caráter simétrico da condutividade dos portadores de carga.

Por outro lado, em alguns dispositivos eletrônicos de grafeno o contato elétrico interfere fortemente na curva de corrente característica. São os dispositivos com contatos

invasivos (*inset* da Figura 2.8d)^{30–33}. Em tais dispositivos, a condutividade dos portadores de carga se mostra tipicamente assimétrica em decorrência do espalhamento preferencial de um dos tipos de portadores de cargas, como descreveremos a seguir. A geometria do tipo invasiva refere-se aos dispositivos com apenas dois terminais, ou de quatro terminais onde os eletrodos metálicos atravessam todo o canal de grafeno, influenciando, assim, na circulação da corrente elétrica (*inset* Figura 2.8d). A assimetria na condução foi inicialmente atribuída às diferentes seções de choque entre elétrons e buracos durante o espalhamento eletrônico com as impurezas^{26,34}. Porém, outros efeitos também devem ser considerados, por exemplo, o espalhamento seletivo nos contatos decorrentes da interação eletrostática entre grafeno e contatos metálicos^{35–38}.

2.6 – Transporte elétrico balístico em grafeno

Tipicamente, os materiais utilizados no transporte elétrico convencional possuem tamanhos muito maiores do que o comprimento típico entre espalhamentos eletrônicos (l_{mfp}). Entretanto, nos casos em que o l_{mfp} dos portadores de carga é da ordem do tamanho dos dispositivos ou das regiões de interesse, os modelos de Drude e Boltzmann são insuficientes para descrever o transporte eletrônico. Nesses casos precisamos modelar o movimento balístico de cargas e calcular a condutância dos dispositivos. Esse é o caso de amostras de grafeno, onde o livre caminho médio é maior que a região em estudo e que os modelos semi-clássicos falham em descrever a condutância. Portanto, na seção a seguir descrevemos a teoria de transporte de balístico de Landauer em uma dimensão, que será utilizada posteriormente em nossas análises.

2.6.1 – Teoria de transporte de Landauer

De modo geral, a teoria de Landauer descreve a condução eletrônica por materiais balísticos unidimensionais, onde o livre caminho médio é maior que o comprimento do canal de material. Nesta formulação, a condutância do material é expressa em termos da probabilidade de os portadores de carga serem transmitidos entre dois contatos metálicos

fixados em potenciais químicos distintos e interligados por um material balístico, conforme ilustrado na Figura 2.9a.

Nesse tipo de sistema, a corrente I que transita no condutor balístico não é descrita pela lei clássica de Ohm ($R = V \cdot I$), pois a resistência R do material balístico é zero. Desta maneira, a condutância de um condutor balístico deve ser escrita em termos da corrente conduzida pelos elétrons com energia próxima ao nível de Fermi, sendo o número total desses elétrons dependente do número de modos transversais M (ou sub-bandas) presentes no condutor balístico³⁹. Tais modos transversais são estimados através da contagem do número de modos estacionários na direção y (eixo ortogonal à direção de propagação das cargas)³⁹:

$$M \equiv \text{Int} \left(\frac{k_F W}{2\pi} \right) \quad (2.24)$$

Nessa equação, o valor de k_F é estimado a partir da energia de Fermi média entre os contatos (E_F). A partir disso, estimamos o número de modos transversais que contribuem para a condutância, como ilustrado na Figura 2.9b.

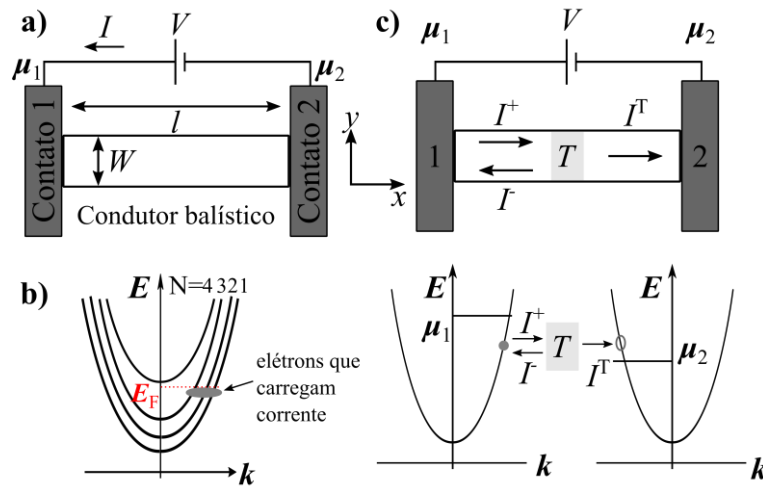


Figura 2.9: a) Condutor balístico de comprimento l e largura W conectado entre os dois contatos metálicos, com aplicação de uma diferença de potencial ($V \cdot e = \mu_1 - \mu_2$). b) Relação de dispersão para diferentes modos transversais (ou sub-bandas) para um condutor balístico com dimensões $l \gg W$. c) Corrente I com probabilidade de transmissão T de atravessar o condutor. A corrente incidente (I^+) gerada pela diferença de potencial V pode ser refletida (I) ou transmitida (I^T) de um contato para o outro. A transmissão ocorre de acordo com os modos transversais estarem ou não ocupados, como ilustrado na parte inferior da figura (c). Figuras adaptadas da referência³⁹.

Por exemplo, vamos assumir um condutor balístico de comprimento l , e entre os contatos aplicamos uma diferença de potencial $V = (\mu_1 - \mu_2)/e$, conforme ilustrado na Figura 2.8a. A corrente I que atravessa o canal balístico pode ser estimada somando-se a condução de cada modo transversal (numerado pelo N na Figura 2.9b). Assim, ao considerarmos o condutor de comprimento l com um único modo M e com um único estado k ocupado de acordo com a função ocupação $f^+(E)$ (dada pela função de Fermi-Dirac) e com uma velocidade ($v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k}$), pode-se escrever a corrente para direita I^+ como sendo³⁹:

$$I^+ = \frac{e}{L} \sum_k v f^+(E) = \frac{e}{L} \sum_k \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} f^+(E) \quad (2.25)$$

Para condições com um condutor de comprimento l , e assumindo a soma em todos os estados k , tem-se:

$$\sum_k \rightarrow g_v g_s \times \frac{l}{2\pi} \int dk \quad (2.26)$$

onde g_v e g_s são as degenerescências de *valley* e *spin* para o grafeno, respectivamente. Ao tomar o limite contínuo na eq. 2.25 e generalizando para múltiplos modos transversais, pode-se escrever a corrente I^+ como³⁹:

$$I^+ = \frac{4e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} f^+(E) M(E) dE \quad (2.27)$$

Agora, ao assumir um número constante de modos entre um intervalo de energia ($\mu_1 > E > \mu_2$) dada pela diferença de potencial V aplicada nos contatos, e para a condição de $T = 0$ K, pode-se então escrever a corrente como:

$$I = I^+ - I^- = \frac{4e}{h} \int_{\mu_1}^{\mu_2} M(E) dE \approx \frac{4e}{h} M(\mu_1 - \mu_2) \quad (2.28)$$

Nessa expressão assume-se que existe a probabilidade de ocorrer uma corrente para esquerda (I^-) no condutor balístico, além disso, que um elétron, por exemplo, seja

transmitido através do condutor com transmissão unitária, ($T = 1$). Porém, para o cálculo total da corrente deve-se considerar a probabilidade de transmissão T e reflexão $1 - T$ do elétron atravessar o condutor (ver Figura 2.9c). Assim, elétrons podem ser espalhados no condutor, sendo parcialmente transmitidos ou refletidos, ou seja, a corrente total I de circulação dependerá da corrente de entrada (I^+), da refletida (I^-) e da transmitida (I^T), segundo³⁹:

$$I = I^+ - I^- = I^T = \frac{4e}{h} MT(\mu_1 - \mu_2) \quad (2.29)$$

onde,

$$I^- = \frac{4e}{h} M(1 - T)(\mu_1 - \mu_2) \quad (2.30)$$

Que pode ser inserida na condutância, e generalizada para todos os estados k , de acordo com:

$$G = \frac{g_v g_s}{h} e^2 \sum MT \quad (2.31)$$

Portanto, a eq. 2.31 descreve a condutância em um canal balístico como um efeito quantizado da transmissão de portadores de carga de um lado para outro do condutor. Esse modelo também depende do somatório dos modos transversais existentes em um condutor de largura W , e da probabilidade de transmissão T de cada modo. Na próxima seção, tratamos da modificação da transmissão eletrônica em dispositivos de grafeno devido a existência de um potencial unidimensional criado na interface metal-grafeno.

2.7 – Heterojunções unidimensionais em grafeno e sua influência para o transporte eletrônico

A existência de heterojunções unidimensionais (pnp ou nnp), ou simplesmente junções pn nos dispositivos de grafeno podem ser estudadas a partir da teoria de Landauer. Nessa teoria, considera-se que a presença das junções pn modifica a probabilidade de transmissão T das partículas através da heterojunção. Para o caso de dispositivos de grafeno, a transmissão eletrônica modificada pode ser estimada assumindo um potencial degrau suave e simétrico, conforme ilustrado na Figura 2.10.

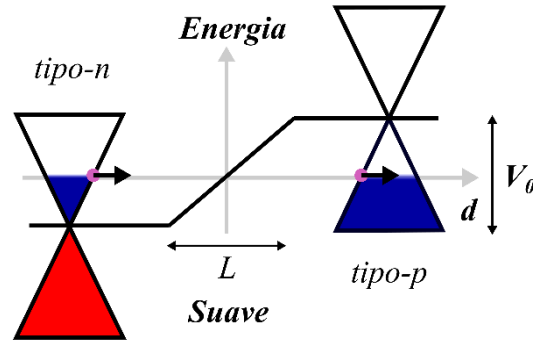


Figura 2.10: Estrutura de banda através de um potencial suave ou junção pn do tipo simétrica. A altura do potencial é V_0 , com comprimento L . Os círculos roxos indicam o elétron antes e depois do potencial, e a direção do seu movimento é indicado pelas setas pretas. Um potencial $V(\vec{r})$ de comprimento $L \gg a$ (a é a distância entre os átomos da rede) é chamado de potencial suave⁷.

A escolha desse tipo de potencial deve-se ao fato de esse descrever o problema de junções pn confeccionadas ou induzidas perpendicularmente ao canal de grafeno – aqui o canal de grafeno encontra-se na direção x . Esta escolha garante que o potencial seja tratado como unidimensional e invariante na direção y , ou seja, $V(\vec{r}) = V(x)$, com $V(x) = Fx$, onde F é o campo elétrico. Essa escolha garante que a partícula ao atravessar a junção pn tenha sua componente do momento conservada na direção y ($P_y = \hbar k_y$ paralela à interface):

$$\hbar k_y^{incidente} = \hbar k_y^{transmitido} \quad (2.32)$$

Contudo, a componente na direção x ($P_x = \hbar k_x$) é dada por:

$$\hbar k_x^{incidente} = -\hbar k_x^{transmitido} \quad (2.33)$$

A troca do sentido dos momentos, deve-se a alteração do caráter da partícula. Um elétron deslocando-se de uma região tipo n , será transmitido como buraco na região tipo p , pois a função de onda que descreve o elétron de um lado da junção, é idêntica à que descreve o buraco no outro lado. Como resultado, em uma monocamada de grafeno elétrons incidindo perpendicularmente à interface são transmitidos perfeitamente $T(\theta = 0) = 1$, aqui $\theta = \arctan(k_x/k_y)$ é definido em relação ao canal de grafeno como

indicado na Figura 2.11a. Contudo, a variação do ângulo de incidência resulta em alterações na transmissão, visto que a probabilidade de tunelamento segue a relação^{7,40}:

$$T_{suave} = e^{-\pi k_F L \sin^2 \theta} \quad (2.34)$$

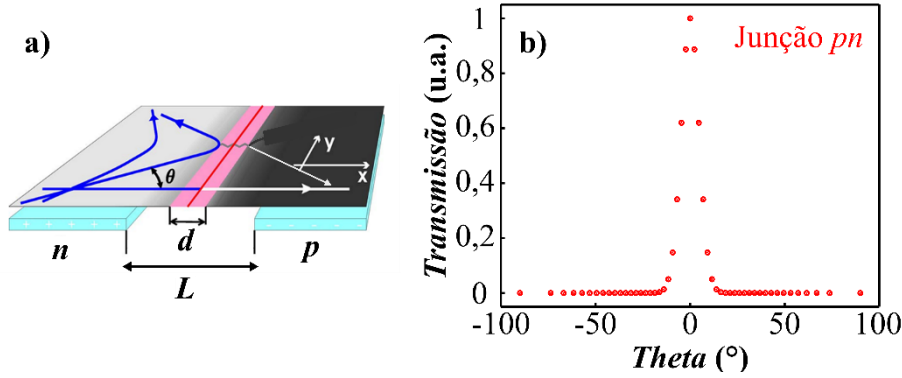


Figura 2.11: Dependência angular da probabilidade de transição através de uma junção *pn* de largura *L*, com uma região evanescente *d*. a) Ilustração da propagação de alguns elétrons através da junção, inclusive com incidência normal⁴⁰; Assumimos o caso em que $L = d$. b) Probabilidade de transmissão em função do ângulo (*theta*) através do potencial degrau suave simétrico. Figuras retiradas das referências citadas.

Esta equação confirma a dependência angular para o tunelamento eletrônico, por exemplo, a medida que θ aumenta tem-se uma redução na probabilidade de propagação, como ilustrado na Figura 2.11b. Na figura pode-se também observar a colimação eletrônica, que trata de um efeito causado pela existência da junção *pn* unidimensionais nos dispositivos de grafeno. Elétrons com pequenos ângulos ($\theta \sim 0$) possuem maior probabilidade de serem transmitidos através da junção do que portadores de carga incidentes em ângulos maiores, para altos ângulos a transmissão é exponencialmente suprimida^{7,40}.

Para o cálculo da probabilidade de transmissão eletrônica, assumimos que o elétron tenha um vetor de onda $k_x = k_F \cos \theta$ e $k_y = k_F \sin \theta$. Porém, para o caso mais geral tratamos a situação quando $k_y \neq 0$. Dessa forma, a partícula de um lado da junção deverá atravessar uma região proibida do potencial degrau (comprimento *L*) por meio de ondas evanescentes. Na condição de potencial suave e simétrica, a contribuição do tunelamento eletrônico é calculada através da aproximação semi-clássica de Wentzel, Kramers e Brillouin⁴¹. Nesta aproximação, considera-se uma função de onda do tipo

exponencial com amplitude e fase que variam suavemente com o potencial, e desconsidera-se a existência de qualquer espalhamento na região da junção. Logo, a probabilidade de transmissão em razão da sua amplitude A é dada por:

$$T = |A|^2 \approx e^{-\gamma} \quad (2.35)$$

onde γ é a integral ação, dada segundo:

$$\gamma = \frac{1}{\hbar} \int_{-L}^L |p_x(x)| dx \quad (2.36)$$

Para o caso de um potencial simétrico e suave de comprimento L , tem-se que a probabilidade de transmissão é^{7,40}:

$$T(\theta) \approx e^{-\pi k_y^2/F} \approx e^{-\pi L k_F \sin^2 \theta} \quad (2.37)$$

onde $F = v\hbar k_F/L$ é o campo elétrico na junção. Portanto, inserindo a eq. 2.37 na eq. 2.31, pode-se escrever a condutância do grafeno como sendo⁷:

$$G = \frac{2e^2}{\pi h} W k_F \int_{-\pi/2}^{\pi/2} e^{-\pi L k_F \sin^2 \theta} d\theta \quad (2.38)$$

Essa expressão pode ser convertida em condutividade seguindo:

$$\sigma_{pn} = Gl/W \quad (2.39)$$

2.8 – Modelo assimétrico da condução dos portadores de carga em dispositivos de grafeno

Para descrever o comportamento assimétrico de condução dos portadores de carga no grafeno, iremos incorporar a eq. 2.39 ao modelo de Boltzmann previamente discutido

(eq. 2.23). Desta maneira, seremos capazes de estimar o comprimento L das junções pn nos dispositivos de grafeno estudados. A incorporação da teoria de Landauer no modelo assimétrico de condução dos portadores de carga em grafeno se faz necessária uma vez que o comprimento da heterojunção é da ordem do livre caminho médio das amostras confeccionadas nesta tese (~ 60 nm). Logo, o transporte eletrônico na interface possui uma componente difusiva e outra balística, sendo que sua componente balística é fortemente afetada pela presença da heterojunção.

Para apresentar nosso modelo de condução assimétrica no transporte dos portadores de carga em grafeno, partimos dos modelos inicialmente propostos, tal como Drude e Boltzmann. Conforme apresentado anteriormente, esses modelos são considerados difusivos, e não diferenciam a condução por elétrons ou buracos, tendo dessa forma um comportamento simétrico no transporte eletrônico dos portadores de carga, sendo expressos pela eq. 2.23. Esse modelo descreve a condutividade elétrica das amostras confeccionadas na geometria não invasiva (barra Hall) e com alta mobilidade eletrônica, tal como as obtidas em grafeno/hBN, ver Figura 2.12a. No entanto, medidas experimentais das amostras confeccionadas na geometria invasiva apresentam-se assimétricas (Figura 2.12c), logo esse modelo não pode ser aplicado.

Para preencher essa lacuna, propomos a adição do termo devido ao surgimento das junções pn nos dispositivos de grafeno. O modelo proposto para a descrição assimétrica no transporte via elétrons e buracos no grafeno baseia-se na soma de ambas as contribuições: difusiva do canal de grafeno (eq. 2.23) e incorporando as junções pn (eq. 2.39) – ilustrado na Figura 2.12a. Em nossas análises, assumimos um potencial simétrico ($n_1 = -n_2$) e linear de comprimento L na junção pn ; L_0 é o comprimento do canal de grafeno. Também desprezamos eventuais componentes difusivas na região da interface L , pois $\sigma_{\text{dif}} \gg \sigma_{\text{pn}}$ e ignoramos o *pseudospin*. Assim nosso modelo proposto é dado por:

$$(\sigma_T)^{-1} = (\sigma_{\text{dif}})^{-1} + (\sigma_{\text{pn}})^{-1} \quad (2.40)$$

onde $(\sigma_T)^{-1}$ é a resistividade ($\rho = 1/\sigma$) total do dispositivo;

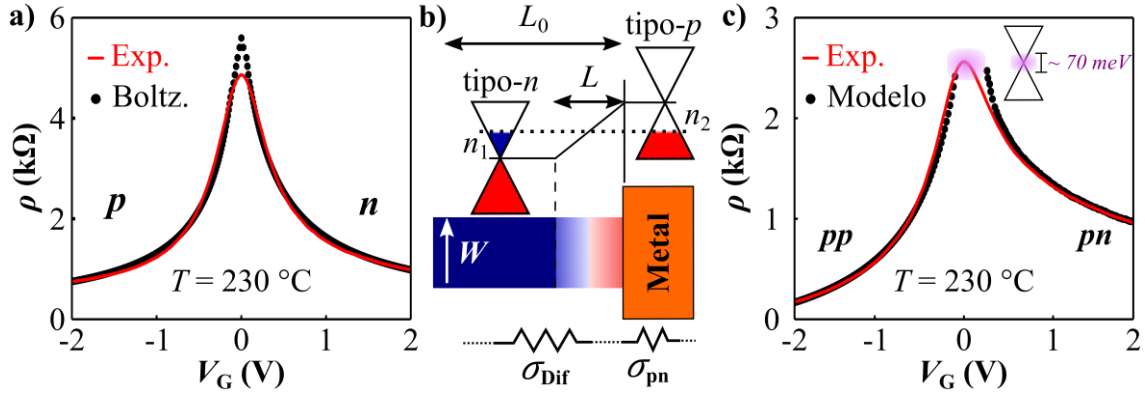


Figura 2.12: a) Resistividade (ρ) em função da tensão de porta V_G para a configuração não-invasiva (barra Hall). b) Ilustração da junção pn na proximidade de um eletrodo metálico. Região azul indica o canal principal de contribuição difusiva (σ_{dif}) com dopagem tipo n , enquanto que as regiões em degrade representam a variação linear do potencial de interface (σ_{pn}) com comprimento L até uma região de dopagem tipo p (Dopagens representadas através dos cones); c) $\rho \times V_G$ para a configuração invasiva. Na figura b) o dado experimental é mostrado em vermelho, enquanto que o modelo teórico proposto é apresentado em círculos pretos. É possível observar a assimetria induzida pela dopagem do metal, resultando na formação de junções pn ou pp ao longo do dispositivo. No entanto, próximo do PNC há uma imprecisão em energia de ~ 70 meV associado com a temperatura de 230 °C e desordem do grafeno.

Através da eq. 2.40 obtém-se um ajuste satisfatório dos dados experimentais de uma medida elétrica em quatro terminais na configuração invasiva (Figura 2.12b). Para ajustar a curva experimental, nosso modelo considera os parâmetros apenas do grafeno obtidos usando a componente difusiva (eq. 2.23) para o lado sem a junção pn ($V_G < 0$ V na Figura 2.12b). Com esses parâmetros e adicionando o termo relativo ao espalhamento preferencial na região com a junção ($V_G > 0$ V) dado pela equação 2.40, consegue-se ajustar de maneira satisfatória dos dados experimentais conforme indicado na Figura 2.12b. Isso evidencia a necessidade da incorporação da contribuição das junções pn nos mecanismos de espalhamento eletrônico das amostras de grafeno com contatos invasivos.

No caso apresentado na Figura 2.12b os parâmetros obtidos para a componente difusiva do grafeno foram: $\sigma_0 = 3,195 \times 10^{-4}$ S; $\rho_s = 125$ Ω ; $\mu = 4.000$ cm^2/Vs , e fazendo uso do nosso modelo é possível estimar o comprimento máximo (L_{max}) da junção pn induzido pelos contatos metálicos em $V_G = 2$ V. Para as amostras confeccionadas com contatos de Cr/Au, o comprimento das junções pn são da ordem de $L_{max} \sim 10$ nm. Os valores estimados pelo modelo proposto são consistentes com os observados em trabalhos

anteriores para o mesmo metal^{42,43}. Portanto, nossos resultados indicam que o tunelamento de carga através das junções *pn* induzidas pelos contatos metálicos é o principal responsável da assimetria entre elétrons e buracos. A discrepância existente entre a curva experimental e o modelo na região próxima ao PNC deve-se às flutuações de energia associadas à temperatura (~ 40 meV em $T = 230$ °C) e às flutuações espaciais de carga no grafeno (~ 30 meV estimado em $T = 4$ Kelvin).

Devemos destacar que a incorporação do termo de espalhamento referente à interface metal-grafeno se faz necessário pois a injeção ou captura de elétrons ocorre majoritariamente nas bordas do eletrodo metálico. Por exemplo, em um trabalho anterior⁴⁴ foi investigado a condução eletrônica em dispositivos de grafeno com eletrodos de diferentes áreas de contato sob o grafeno, conforme ilustrado na Figura 2.13a. Nesse trabalho, os autores estudaram a influência da área A de contato metal-grafeno e da largura W do canal de grafeno na resistividade de contato ρ_C , e observaram que $\rho_C (= R_C A)$ aumenta com a área A , no entanto, notaram que a $\rho_C (= R_C W)$ é praticamente constante para todas as larguras W do canal de grafeno, como apresentado na Figura 2.13b. Isso indica que a resistividade de contato é caracterizada pela largura e não pela área, isto é, a corrente é injetada ou capturada ao longo das bordas do eletrodo em contato ao grafeno, como ilustrado no *inset* da Figura 2.13b. Portanto, essa observação corrobora com a necessidade de considerar a importância na interface metal-grafeno durante a condução eletrônica de dispositivos de grafeno.

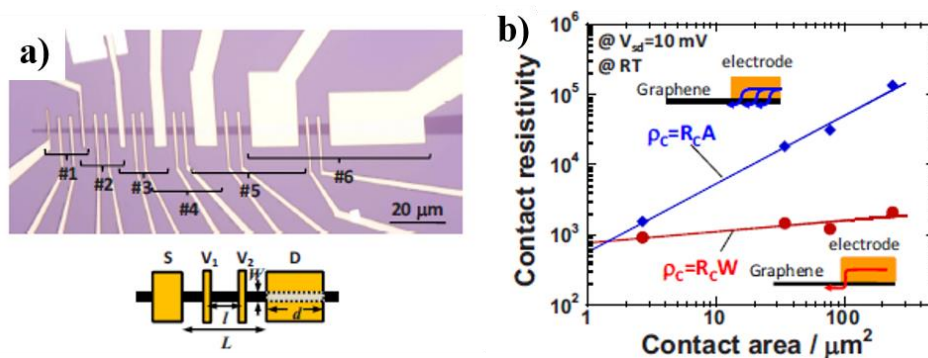


Figura 2.13: a) Imagem óptica (superior) e ilustração (inferior) de um dispositivo confeccionado com diferentes tamanhos de eletrodos metálicos (comprimento d), em diferentes larguras (W) de canais de grafeno. Nesse dispositivo foi aplicada uma corrente entre os terminais externos S - D e realizado a medição das tensões V_1 e V_2 nos eletrodos internos que possuem a mesma área de contato. b) Os dois tipos de resistividade de contato ρ_C medido, $R_C W$ e $R_C A$. As unidades de medidas são $\Omega\mu\text{m}^2$ e $\Omega\mu\text{m}$ para $R_C W$ e $R_C A$, respectivamente.

Referências

- 1 A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim and F. Guinea, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109–162.
- 2 N. M. R. Peres, *Rev. Mod. Phys.*, 2010, **82**, 2673–2700.
- 3 I. D. Barcelos, L. G. Moura, R. G. Lacerda and A. Malachias, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 3919–3924.
- 4 A. R. Cadore, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- 5 N. W. A. N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Brooks Cole, 1976.
- 6 P. Avouris, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4285–4294.
- 7 P. E. Allain and J. N. Fuchs, *Eur. Phys. J. B*, 2011, **83**, 301–317.
- 8 K. S. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.*, 2011, **83**, 837–849.
- 9 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science (80-)*, 2004, **306**, 666–669.
- 10 F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 487–496.
- 11 B. Huard, J. A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang and D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 236803.
- 12 C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard and J. Hone, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 722–726.
- 13 X. Du, I. Skachko, A. Barker and E. Y. Andrei, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 491–495.
- 14 K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. L. Stormer, *Solid State Commun.*, 2008, **146**, 351–355.
- 15 J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero and B. J. LeRoy, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 282–285.
- 16 J. C. Meyer, a K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth, *Nature*, 2007, **446**, 60–63.
- 17 A. K. M. Newaz, Y. S. Puzyrev, B. Wang, S. T. Pantelides and K. I. Bolotin, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 734.
- 18 P. Blake, R. Yang, S. V. Morozov, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, A. A. Zhukov, R. R. Nair, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Solid State Commun.*, 2009, **149**, 1068–1071.
- 19 S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski and S. Das Sarma, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007, **104**, 18392–18397.
- 20 J. Singh, *Electronic and Optoelectronic properties of semiconductor structures*, Cambridge, 2003.
- 21 I. Silvestre, E. A. De Morais, A. O. Melo, L. C. Campos, A. M. B. Goncalves, A. R. Cadore, A. S. Ferlauto, H. Chacham, M. S. C. Mazzoni and R. G. Lacerda, *ACS Nano*, 2013, **7**, 6597–6604.
- 22 H. E. Romero, N. Shen, P. Joshi, H. R. Gutierrez, S. a. Tadigadapa, J. O. Sofo and P. C. Eklund, *ACS Nano*, 2008, **2**, 2037–2044.
- 23 M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Nat. Phys.*, 2006, **2**, 620–625.
- 24 A. F. Young and P. Kim, *Nat. Phys.*, 2009, **5**, 222–226.
- 25 J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams and M. Ishigami, *Nat. Phys.*, 2008, **4**, 377–381.
- 26 E. H. Hwang, S. Adam and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 186806.
- 27 S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang and E. Rossi, *Rev. Mod. Phys.*, 2011, **83**, 407–470.
- 28 A. Ferreira, J. Viana-Gomes, J. Nilsson, E. R. Mucciolo, N. M. R. Peres and a. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 1–22.
- 29 J. Yan and M. S. Fuhrer, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 206601.
- 30 F. Xia, V. Perebeinos, Y. Lin, Y. Wu and P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 179–184.
- 31 T. Mueller, F. Xia, M. Freitag, J. Tsang and P. Avouris, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 1–6.

- 32 E. J. H. Lee, K. Balasubramanian, R. T. Weitz, M. Burghard and K. Kern, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 486–490.
- 33 B. Huard, N. Stander, J. A. Sulpizio and D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 121402(R).
- 34 D. S. Novikov, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 1–17.
- 35 H. Y. Chiu, V. Perebeinos, Y. M. Lin and P. Avouris, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4634–4639.
- 36 S. M. Song and B. J. Cho, *Carbon Lett.*, 2013, **14**, 162–170.
- 37 T. Low, S. Hong, J. Appenzeller, S. Datta and M. S. Lundstrom, *IEEE Trans. Electron Devices*, 2009, **56**, 1292–1299.
- 38 G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. Van Den Brink and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 4–7.
- 39 S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 3rd edn., 1995.
- 40 V. V. Cheianov and V. I. Fal’ko, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 1–4.
- 41 D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, 2nd edn., 1983.
- 42 Y. Wu, V. Perebeinos, Y. M. Lin, T. Low, F. Xia and P. Avouris, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 1417–1423.
- 43 G.-H. Lee, G. Park and H. Lee, *Nat. Phys.*, 2015, **11**, 925–929.
- 44 K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 143514.

Capítulo 3

Técnicas e Métodos Experimentais

Técnicas e Métodos Experimentais

Este capítulo é dedicado à descrição das técnicas e dos métodos experimentais utilizados neste trabalho de doutorado. Em particular, descrevemos aqui os processos de obtenção dos materiais 2D esfoliados (grafeno e hBN), confecção das heteroestruturas de van der Waals (grafeno/hBN), fabricação dos dispositivos grafeno-FET e também a metodologia de caracterização elétrica empregada nesta tese.

3.1 – Esfoliação micromecânica e obtenção de materiais 2D

A principal técnica de obtenção de materiais bidimensionais é a esfoliação micromecânica dos cristais na forma de *bulk*¹. Essa é a técnica mais comum e barata de obtenção de materiais 2D, que pode ser realizada em temperatura e condições ambiente. Outras técnicas como a *Chemical Vapor Deposition (CVD)*² e *Molecular Beam Epitaxy (MBE)*³ são capazes de produzir filmes finos, inclusive monocamadas e heteroestruturas de materiais 2D. Contudo, são técnicas complicadas, pois envolvem diferentes etapas de fabricação (crescimento) das estruturas, além de necessitarem grande investimento financeiro para instalação dos equipamentos necessários.

A esfoliação micromecânica é baseada no processo de separação mecânica entre as camadas do cristal *bulk* por meio de uma fita adesiva, conforme ilustrado na Figura 3.1a. A medida que se repete o processo mecânico com a fita adesiva, obtém-se materiais cada vez mais finos, inclusive uma única camada atômica. O desprendimento entre as camadas ocorre pelo fato de a força de interação entre as camadas originar-se da natureza fraca das ligações do tipo van der Waals¹. Nesse processo, após a esfoliação do cristal *bulk*, a fita é depositada sobre um substrato de interesse, conforme apresentado na Figura 3.1b. Com a ajuda de um microscópio óptico é possível identificar alguns candidatos à uma, duas e demais camadas de material devido à diferença de contraste entre as amostras e o substrato (Figura 3.1c)⁴. Este é o método onde são obtidas as melhores características estruturais e elétricas, pois os materiais se apresentam com os menores índices de defeitos⁵.

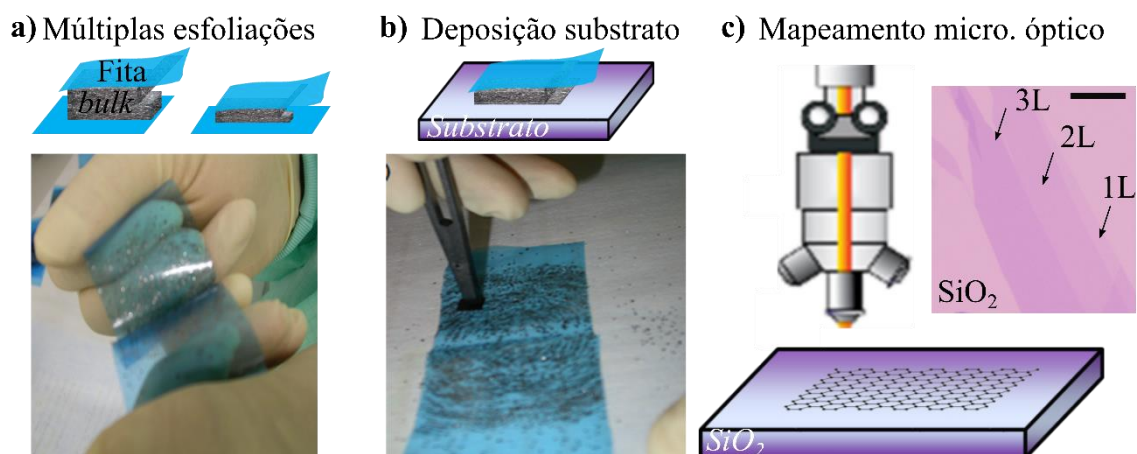


Figura 3.1: Ilustração do processo de esfoliação micromecânica do grafeno a partir do *bulk* de grafite natural (a), seguido pela deposição em um substrato de interesse (b). Após o processo e com a ajuda de um microscópio óptico é feita a identificação de uma (1L), duas (2L) e demais camadas de grafeno (c). No *inset* em (c) apresentamos uma imagem óptica de diferentes camadas de grafeno sobre o substrato de SiO₂/Si. A escala na imagem óptica é 10 μm.

3.2 – Confeção artificial de heteroestruturas de van der Waals

O princípio básico para a confecção de uma heteroestrutura de van der Waals é descrito a seguir. Inicia-se com a esfoliação de um cristal com uma fita adesiva para se obter monocamada 2D ou poucas camadas de material que serão depositadas sob o substrato de interesse. Após a identificação desta primeira camada, outra monocamada (ou poucas camadas) do próximo material 2D é acrescentada sobre a primeira, formando um empilhamento artificial e controlado entre os materiais. Ligações covalentes fortes dentro de cada camada proporcionam estabilidade planar, enquanto forças de van der Waals mantêm a integridade da pilha na direção vertical ao plano do substrato⁶. Esse tipo de estrutura artificial é então denominada heteroestrutura de van der Waals^{7,8}.

Para executar o processo descrito acima utilizamos o sistema de transferência de camadas atômicas montado na sala limpa do Departamento de Física da UFMG por membros do nosso Laboratório de Nanomateriais. O método utilizado por nosso grupo na UFMG denomina-se “molhado”, pois faz-se uso de solventes químicos (acetona e

álcool) para remover resíduos poliméricos durante o processo de transferência. No entanto, no Apêndice A apresentamos um método a “seco” de transferência de materiais 2D que é utilizado no Laboratório do professor Andrea F Young na Universidade da Califórnia, Santa Bárbara (UCSB). Destacamos que o método a “seco” foi executado durante o período de estágio sanduíche na instituição americana.

Discutimos abaixo os procedimentos de transferência “molhado” de materiais 2D em maiores detalhes. Iniciamos a preparação das heteroestruturas de van der Waals pela deposição dos flocos de grafite sobre o substrato de Si/SiO₂. Após sua deposição, realizamos uma limpeza térmica desenvolvida para remover possíveis contaminantes derivados do processo de esfoliação do grafite, tais como resíduos da fita adesiva e solventes químicos. O processo de limpeza consiste em deixar as amostras em temperatura de 350°C por um tempo de 3,5 h em atmosfera de Hidrogênio (H₂) e Argônio (Ar) com fluxos de 700:300 sccm (H₂:Ar). Nesse processo de limpeza com H₂ não há geração de ligações permanentes (hidrogenação),⁹ nem a indução de defeitos na sua rede hexagonal.^{10,11} Aliás, a integridade da estrutura do grafeno pode ser confirmada via Espectroscopia Raman. A Figura 3.2 apresenta o espectro Raman da amostra de grafeno sobre o hBN. Nessa figura não se observa o pico da banda D, característica de defeitos e/ou hidrogenação na posição¹² ~1350 cm⁻¹. Os picos apresentados na figura são os característicos do grafeno (G e G')¹³ e do *bulk* de hBN¹⁴ em ~1370 cm⁻¹.

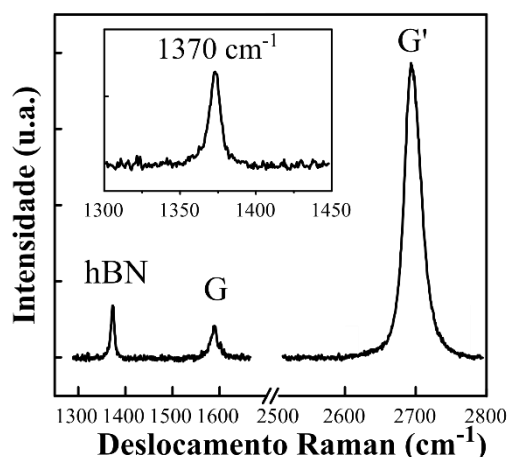


Figura 3.2: Espectro Raman da amostra de grafeno/hBN medido após o tratamento de limpeza com Ar:H₂ com os picos característicos do grafeno (G e G') e do hBN. Nessa figura, não se identifica o aparecimento do pico da banda de defeito em ~1350 cm⁻¹.

O processo de limpeza descrito acima será repetido em cada etapa em que os materiais 2D forem colocados em contato com polímeros, ou apresentarem algum contaminante detectável. Após esse processo, realizamos a identificação via microscópio óptico dos flocos de grafite possuindo entre 15 nm e 25 nm de espessura para funcionarem como eletrodos de portas locais. A utilização deste tipo de eletrodo de porta é para inibir a ativação térmica de cargas entre os dois dielétricos (SiO_2 -hBN), tema de um dos capítulos que será apresentado posteriormente.

Em seguida depositamos o hBN sobre uma membrana transparente composta pelas seguintes camadas: PDMS (*Poly-dimethyl-siloxane*), fita adesiva e dupla camada de polímero MMA (*Methyl-methacrylate*), conforme ilustrado na Figura 3.3a. Devemos mencionar que a função da fita adesiva é de proporcionar a aderência do MMA na membrana transparente. Pois o MMA não adere de maneira direta ao PDMS. Já a dupla camada de polímero é usada para aumentar a espessura de MMA depositado, facilitando a identificação das diferentes camadas de grafeno, além de elevar a rigidez do polímero, evitando deformações pela fita adesiva.

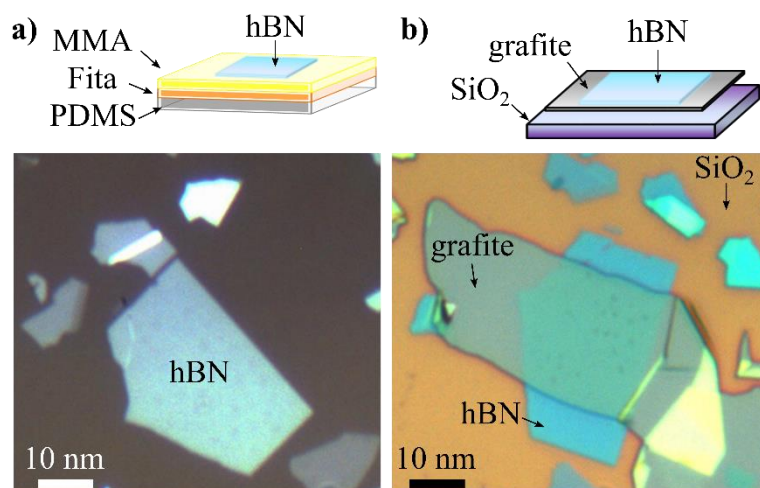


Figura 3.3: Etapas do processo de fabricação da heteroestrutura. a) Na parte inferior tem-se uma imagem óptica de um floco de hBN (~20 nm de espessura) após o processo de esfoliação e deposição sobre a membrana. Na parte superior tem-se um esquema da composição da membrana transparente; b) Na parte inferior tem-se uma imagem óptica do hBN transferido para um floco de grafite (~18 nm de espessura) sobre um substrato de Si/SiO₂, enquanto na parte superior tem-se um novo esquema da composição da heteroestrutura.

Através de um microscópio óptico identificamos flocos de hBN com espessuras entre 10 e 25 nm – medidos posteriormente por microscopia de força atômica (AFM – “Atomic Force Microscopy”) – para serem usados como o dielétrico dos grafeno-FET. Para a formação das heteroestruturas, realizamos um processo de transferência do hBN para o grafite (Figura 3.3b). Para tal, utilizamos o sistema de alinhamento de uma fotoalinhadora modelo Karl Suss MJB-3 com micromanipuladores com movimentos nos eixos x, y, z e em um ângulo θ no plano x-y. O sistema possui ainda um aquecedor na base de posicionamento da amostra, como ilustrado na parte esquerda da Figura 3.4.

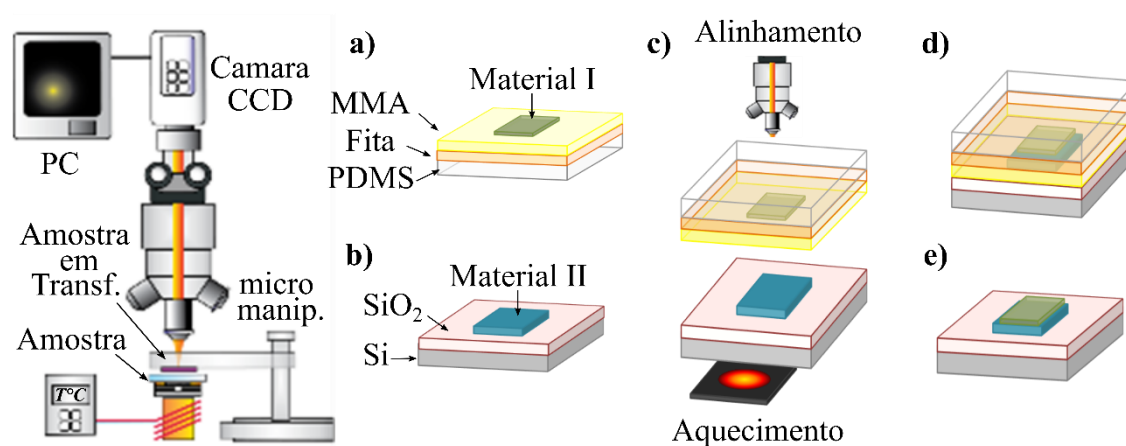


Figura 3.4: Etapas da transferência e formação das heteroestruturas. Na esquerda trata-se da ilustração do sistema de transferência e seus principais componentes. As figuras a) e b) mostram esquemas dos dois materiais que irão formar a heteroestrutura de interesse. Segue-se pela etapa de alinhamento, posicionamento e aquecimento dos materiais (c). Ao aquecer a base a temperatura de $\sim 135^{\circ}\text{C}$ o MMA começa a derreter transferindo o material I sobre o material II (d). Ao término da transferência, limpa-se as amostras em acetona e álcool isopropílico para remover restos do polímero (e), restando a heteroestrutura de interesse. Figura adaptada da referência¹⁵.

A Figura 3.4a-e ilustra o processo de transferência. Iniciamos colocando a membrana transparente contendo o hBN (a) em uma lâmina de vidro que será alocada na fotoalinhadora. Inserimos a amostra contendo o grafite sobre o SiO₂ na base de posicionamento (b). Realizamos um pré-aquecimento do substrato a 90°C , enquanto posicionamos a amostra com os micromanipuladores sob a membrana transparente (c). Posteriormente, faz-se o ajuste fino de alinhamento entre o hBN e grafite, seguido por uma leve pressão entre os materiais. Neste momento, aumenta-se a temperatura para $\sim 135^{\circ}\text{C}$, para que o MMA derreta, descolando o hBN da fita e transferindo-o para o

topo do grafite (d). Na sequência, removemos o resíduo de MMA em acetona aquecida (60 °C), seguido por álcool isopropílico (e). Por fim, realizamos um novo tratamento térmico com Ar/H₂ para limpar a superfície dos materiais.

3.3 – Fabricação dos dispositivos FETs de grafeno

Na próxima etapa do processo de fabricação, realizamos uma análise topográfica da superfície da amostra via AFM. Através do AFM identificamos as regiões livres de resíduos de polímero da transferência ou imperfeições no hBN, tais como dobras ou trincas. Esses problemas elevam significativamente o espalhamento eletrônico nos dispositivos de grafeno, culminando em baixas mobilidades dos seus portadores de carga. Após realizado a análise topográfica do material, localizamos as regiões que receberão a transferência do grafeno. O processo de transferência do grafeno é idêntico ao descrito anteriormente para o hBN, e ilustrado na Figura 3.4. Após nova limpeza térmica, a heteroestrutura formada por grafeno/hBN/grafite segue para outra análise no AFM para que seja delimitado a região para confecção do dispositivo final, conforme indicado na Figura 3.5a.

A produção dos contatos metálicos começa pela deposição de um polímero sensível à incidência de elétrons sobre o substrato de SiO₂/Si, incluindo as heteroestruturas confeccionadas, como ilustrado na Figura 3.5b-c. Nesta tese fizemos uso do polímero PMMA (*poly-methyl-methacrylate*) 495K-C4, que é espalhado sobre a superfície da amostra usando um *spinner* por 45 segundos a uma velocidade de 4500 rotações por minuto, gerando um filme de aproximadamente 350 nm de espessura. Após este procedimento, é feita a “cura” do PMMA na chapa quente, por 2 minutos a $T = 180$ °C, que elimina o excesso de solvente. Essa última etapa é também importante, pois é a responsável por deixar a superfície do filme plana e homogênea.

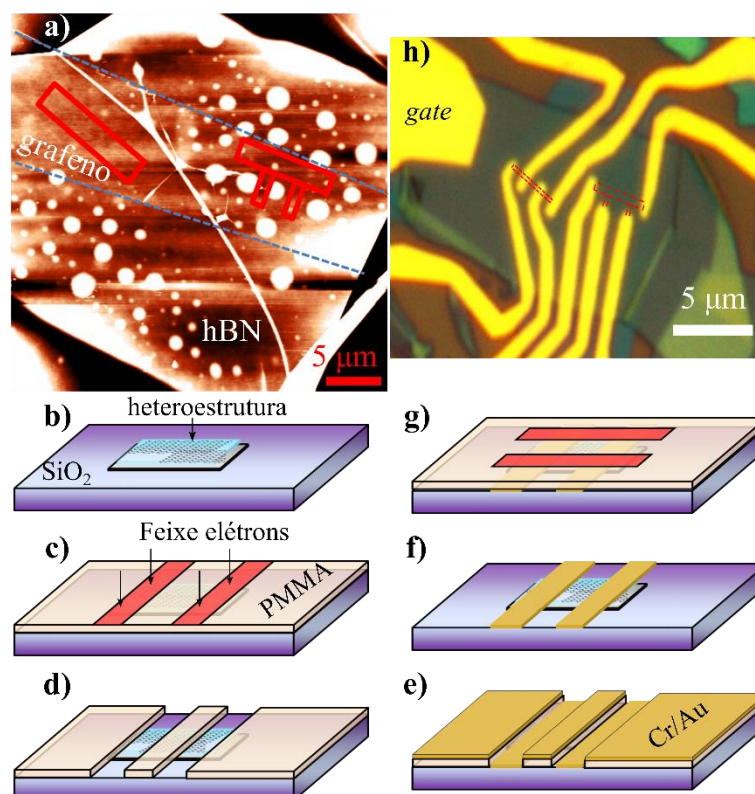


Figura 3.5: Confeção do dispositivo de grafeno. a) Imagem de topografia de uma monocamada de grafeno transferida sobre o hBN/grafite. Linhas tracejadas azuis indicam as bordas do grafeno, enquanto que em vermelho ilustram-se as regiões escolhidas para confecção dos dispositivos de grafeno. Os pontos brancos são bolhas de ar e hidrocarbonetos formado entre o hBN e o grafite; b) ilustração da heteroestrutura sobre o substrato de SiO_2 ; c) A amostra com o filme de PMMA é então sensibilizada pelo feixe de elétrons na região de interesse; d) Apenas a região que sofreu exposição é então revelada; e) Ilustração da deposição do filme metálico de Cr/Au em toda a amostra; f) Dispositivo após o *Lift-off*; g) Definição da região de excesso de grafeno que será corroída por plasma de oxigênio. h) Imagem óptica dos dispositivos de grafeno no estágio final.

O processo de litografia consiste em sensibilizar com feixe de elétrons apenas algumas regiões específicas da superfície da amostra, e que foram previamente definidas pelo usuário. Depois de sensibilizar o PMMA nas regiões desejadas, o filme é então revelado usando uma solução apropriada para o polímero em questão. Neste trabalho usou-se uma solução de água deionizada (DI) e álcool isopropílico (ISO), na concentração de 1:3 (DI:ISO) em banho de água com gelo ($T = 0^\circ\text{C}$). Após este procedimento obtêm-se os padrões em baixo relevo no PMMA, pois na revelação retira-se apenas a parte sensibilizada, mantendo intactas a região que não foram sensibilizadas

(Figura 3.5d). Esse método permite produzir, por exemplo, marcas de alinhamento no PMMA, contatos elétricos nas heteroestruturas e definir a região a ser corroída por plasma de oxigênio.

Feita a definição da região dos contatos elétricos nas estruturas, bem como o processo de revelação, passa-se então para a deposição dos metais que formarão os contatos elétricos. Neste trabalho, esta etapa foi realizada via evaporação térmica com uma camada de ≈ 1 nm de cromo (Cr), seguido por ≈ 50 nm de ouro (Au), em pressões de $\approx 2 \times 10^{-6}$ Torr (Figura 3.5e). A deposição da fina camada de Cr é necessária para melhorar a adesão entre o ouro e o óxido de silício. Após a deposição dos metais é necessário retirar o excesso de material que se encontra nas regiões não sensibilizadas, em um processo denominado *Lift-off* (Figura 3.5f). Para tal, a amostra contendo a heteroestrutura e os metais depositados é inserida em acetona aquecida (60 °C) por uma hora, seguido do ISO, antes de ser seco por um fluxo de nitrogênio gasoso.

Os grafenos das heteroestruturas apresentam-se bem heterogêneos. Geralmente regiões extremamente planas estão circundadas por bolhas ou rugas (Figura 3.5a), fazendo-se necessário uma nova etapa de litografia para definição da geometria do dispositivo (Figura 3.5g). Outra etapa de litografia eletrônica é realizada, dessa vez protegendo o grafeno que deve permanecer após o processo, e as demais partes são corroídas através de um plasma. Nessa etapa utilizamos plasma de íons reativos (RIE), usando oxigênio a uma pressão de 60 mTorr para garantir corrosão direcional do material. O PMMA que permanece após a revelação é então retirado em acetona, isopropílico e tratamento térmico de Ar/H₂, restando finalmente o dispositivo no formato final, como apresentado na Figura 3.5h.

A descrição do processo de fabricação de um dispositivo de grafeno nas heteroestruturas de van der Waals feita acima, 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. Após realizado todas as etapas de fabricação, iniciamos o estudo de caracterização elétrica dos dispositivos em duas diferentes situações: em atmosfera controlada na presença de gás ou em vácuo.

3.3 – Sistema em atmosfera controlada

Com o dispositivo no seu estágio final, realizamos a soldagem do mesmo em um chip cerâmico utilizando uma West bonder modelo 7476-D, seguido pela sua inserção na câmara de teste para realização das medidas elétricas de interesse. Nossos estudos ocorreram em dois sistemas distintos: um sistema tubular que permite o controle de um fluxo contínuo de gases de interesse; e um segundo que se trata de um criostato que permite medidas em vácuo.

3.3.1 – Sistema de medidas elétricas na presença de gás

O chip contendo um ou mais dispositivos FET de grafeno é encaixado em uma haste com passantes elétricos necessários para a realização das medidas elétricas e conectado a um tubo dentro de um forno (Figura 3.6a). Esse sistema permite realizar medidas elétricas variando a temperatura entre $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$. No entanto, devido à instabilidade da haste, aconselha-se medir apenas até $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesse sistema também é possível variar a atmosfera em contato com a amostra dentro do tubo, utilizando-se controladores de fluxo para os gases a serem utilizados. O sistema permite atingir limites de concentrações entre 0,01 % e 100 % de hidrogênio. Um esquema do aparato experimental é apresentado de maneira simplificada na Figura 3.6. Devemos destacar que esse aparato experimental permite medidas apenas em pressão atmosférica.

Na Figura 3.6b é possível observar que as medidas são realizadas na presença de dois gases distintos: um gás carreador Argônio ou Nitrogênio (N_2), que são elementos inertes e pouco reativos; e um gás teste, ou seja, o gás que se queira analisar. Neste trabalho de doutorado realizamos medidas elétricas analisando o hidrogênio molecular (H_2) e os resultados desses estudos serão apresentados nos capítulos a seguir.

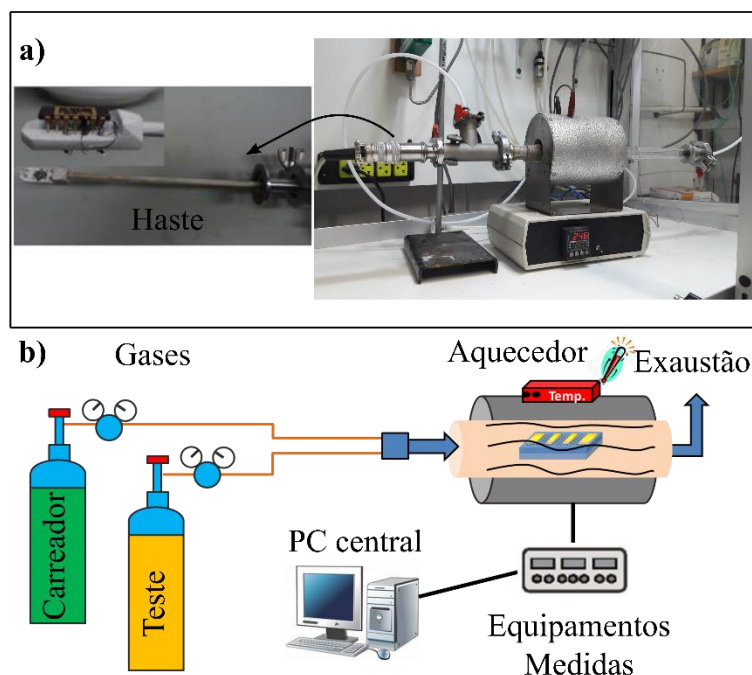


Figura 3.6: Ilustração do esquema de medidas do Laboratório de Nanomateriais. a) Detalhes da haste (esquerda) de inserção com o chip cerâmico contendo o GFET e do forno (direita) utilizado para o aquecimento da amostra acoplado a um sistema tubular que permite a passagem controlada de gases específicos. b) Esquema geral da medida envolvendo a introdução de gases e parte elétrica.

3.3.2 – Criostato em vácuo

O chip contendo um ou mais dispositivos de grafeno é encaixado na haste do criostato, que possui passantes elétricos que são ligados aos equipamentos de medidas, que por sua vez são controlados via um computador central. Para proteção da haste, o sistema possui uma câmara externa de aço inox. O equipamento descrito e utilizado para a realização das medidas elétricas em vácuo, é um criostato Janis ST-300SH que permite medidas *in situ* e controle de temperaturas entre $T = 4$ K e $T = 500$ K, atingindo pressão da ordem de 1×10^{-6} Torr. Nesse sistema atinge-se as baixas temperaturas via resfriamento com Hélio líquido, uma vez que se trata de um sistema do tipo “dedo frio”. Já as altas temperaturas são atingidas devido à existência de um aquecedor interno na haste. Um esquema do aparato experimental é apresentado na Figura 3.7. Devemos destacar, embora nesse sistema é possível variar a pressão do experimento, os resultados

que serão apresentados a seguir foram realizados em condição de pressão fixa, e próxima de 1×10^{-6} Torr.

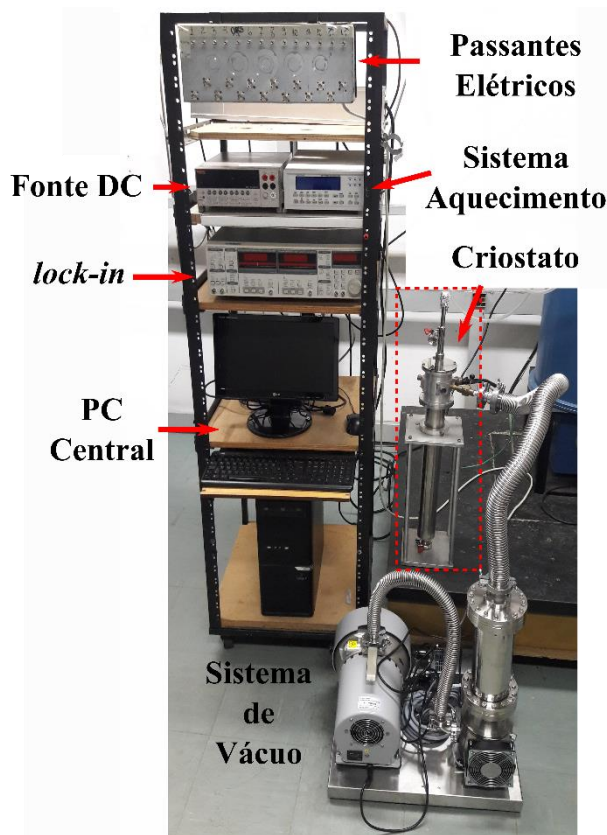


Figura 3.7: Imagem do criostato de medida, destacando o sistema de vácuo com uma bomba turbo; Criostato Janis modelo ST-300SH; Computador (PC) de controle; *Lock-in* Oxford modelo SR 830; Fonte Keithley DC modelo source-meter 2400; Controlador de temperatura Lakeshore modelo 331; Caixa controladora com passantes elétricos;

3.4 – Caracterização elétrica dos dispositivos de grafeno

Neste trabalho de doutorado, nós investigamos três diferentes tipos de transistores de efeito de campo com heteroestruturas de grafeno, todas preparadas pelo mesmo método de esfoliação micromecânica descrito anteriormente:

- i) grafeno depositado diretamente sobre o substrato de SiO_2/Si com 285 nm de óxido, formando a estrutura $\text{G}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (Figura 3.8a);
- ii) grafeno transferido sobre hBN depositado diretamente no SiO_2/Si , formando a estrutura $\text{G}/\text{hBN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (Figura 3.8b);

- iii) grafeno transferido sobre hBN que foi previamente transferido sobre o grafite/SiO₂/Si, formando a estrutura G/hBN/grafite (Figura 3.8c);

Para os dispositivos do tipo (i) e (ii) o Si dopado é usado como eletrodo de *back-gate*, enquanto que para o tipo (iii) o grafite apresenta a mesma função de porta. Como será apresentado a seguir, a escolha do tipo de heteroestrutura pode implicar em mudanças significativas das características dos dispositivos de grafeno.

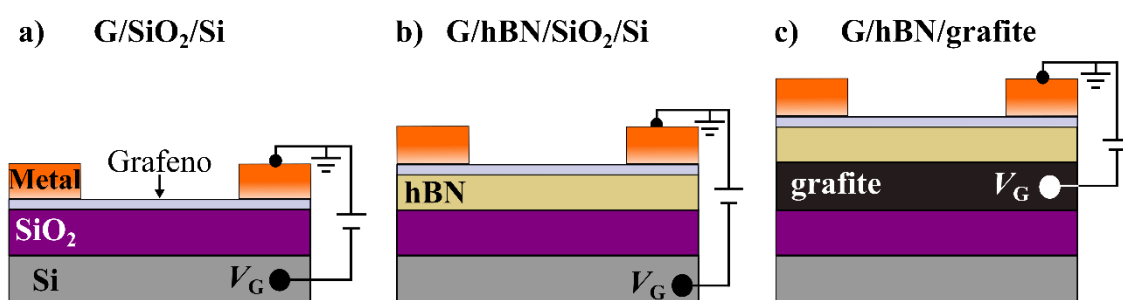


Figura 3.8: Arquiteturas das amostras de grafeno (G) confeccionadas. a) G/SiO₂/Si; b) G/hBN/SiO₂/Si; c) G/hBN/grafite. Nos esquemas também está sendo ilustrado a aplicação da tensão de porta.

A partir dos flocos de grafeno no substrato de interesse fabricamos dispositivos em duas geometrias distintas e que são denominados eletrodos do tipo: invasivos e não invasivos. Precisamos definir agora uma relação que difere essas duas geometrias, e que será importante para o entendimento dos resultados experimentais apresentados posteriormente. Os contatos são considerados invasivos quando os eletrodos metálicos estão posicionados de forma a atravessar completamente o canal de grafeno (Figura 3.9a), influenciando assim a corrente que atravessa o canal de grafeno, pois esses contatos não “serão invisíveis” na condução eletrônica. Já os eletrodos são considerados não invasivos quando a corrente circula, majoritariamente, através do canal de grafeno com pouca influência dos contatos na condutância, por exemplo, na geometria de barra Hall (Figura 3.9b). Nessa última geometria, os contatos são definidos lateralmente ao canal de condução principal, e assim não distorcem a condutividade do material. No entanto, em ambas as configurações, somos capazes de efetuar medidas entre quatro terminais, de modo a excluir a resistência de contato.

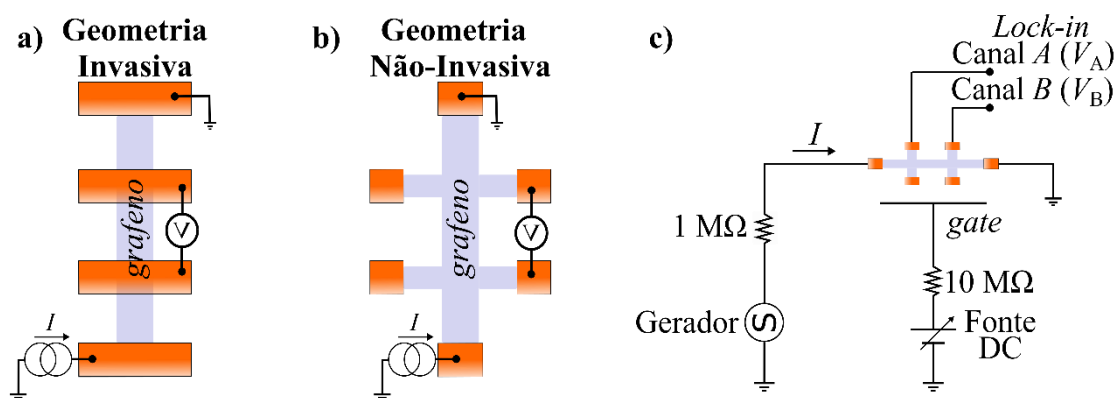


Figura 3.9: Ilustração de uma amostra de grafeno confeccionada na geometria invasiva a) e não invasiva b). c) Esquema do circuito utilizado para medida de resistência nos dispositivos de grafeno. Um gerador é utilizado para aplicar a tensão de entrada, e para medir a diferença de potencial na amostra utiliza-se um *lock-in*. O resistor de $1\text{ M}\Omega$ é utilizado para ajustar a corrente no circuito. O resistor de $10\text{ M}\Omega$ é um resistor de proteção para a tensão de porta. A tensão de porta é aplicada por uma fonte de tensão contínua ajustável.

Na configuração de quatro terminais alimentado por uma fonte de corrente aplica-se uma corrente fixa I nos terminais externos, e mede-se a queda de potencial V nos internos, como ilustrado na Figura 3.9a e 3.9b. Para realizar as medidas de $R \times V_G$ utilizamos um amplificador *Lock-in* para as medidas de fonte de corrente nos dispositivos, e uma fonte de tensão contínua (DC) para a aplicação do potencial de porta. Na configuração que utilizamos, mostrada na Figura 3.9c, um sinal alternado de 17 Hz e 1 V é produzido pelo gerador e a diferença de potencial no dispositivo é medida utilizando-se os dois canais do *Lock-in* no modo diferencial ($A - B$). Como a amplitude do sinal de entrada é sempre 1 V em nossas medidas, a corrente I no dispositivo é aproximadamente constante e igual a $1\text{ }\mu\text{A}$ devido à presença do resistor de $1\text{ M}\Omega$ em série com o canal de condução do grafeno. Podemos dizer então que a corrente é limitada pelo resistor de $1\text{ M}\Omega$, pois este valor de resistência é muito maior que o da resistência do canal de condução do grafeno, que é da ordem de $1\text{ k}\Omega$ nas amostras estudadas. A presença desse resistor externo, e aplicação da tensão fixa do *Lock-in* nos permite simular uma fonte de corrente, com uma corrente constante de $1\text{ }\mu\text{A}$. Assim, a resistência da amostra é $R = V/I$. A tensão de porta é controlada utilizando-se uma fonte de tensão contínua ligada ao eletrodo de porta através de um resistor de $10\text{ M}\Omega$ que serve como proteção no caso de ruptura do óxido de silício ou do hBN.

Capítulo 3

A seguir serão apresentados os resultados experimentais obtidos utilizando os dispositivos de grafeno confeccionados seguindo os métodos e técnicas experimentais apresentados neste capítulo.

Referências

- 1 K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V Khotkevich, S. V Morozov and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 10451–10453.
- 2 I. D. Barcelos, L. G. Moura, R. G. Lacerda and A. Malachias, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 3919–3924.
- 3 J. M. Wofford, S. Nakhaie, T. Krause, X. Liu, M. Ramsteiner, M. Hanke, H. Riechert and J. M. J. Lopes, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 43644.
- 4 P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth and A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 63124.
- 5 D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway and V. Yu, *ISRN Condens. Matter Phys.*, 2012, **2012**, 1–56.
- 6 C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard and J. Hone, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 722–726.
- 7 P. Ajayan, P. Kim and K. Banerjee, *Phys. Today*, 2016, **69**, 38–44.
- 8 A. K. Geim and I. V Grigorieva, *Nature*, 2013, **499**, 419–425.
- 9 D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Sci.*, 2009, **323**, 610–613.
- 10 M. Jaiswal, C. Haley, Y. Xuan, Q. Bao, C. T. Toh and K. P. Loh, 2011, 888–896.
- 11 B. H. Kim, S. J. Hong, S. J. Baek, H. Y. Jeong, N. Park, M. Lee, S. W. Lee, M. Park, S. W. Chu, H. S. Shin, J. Lim, J. C. Lee, Y. Jun and Y. W. Park, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 1–6.
- 12 L. G. Cançado, a. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. a. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, a. Lombardo, T. S. Kulmala and a. C. Ferrari, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 3190–3196.
- 13 L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.*, 2009, **473**, 51–87.
- 14 R. V Gorbachev, I. Riaz, R. R. Nair, R. Jalil, L. Britnell, B. D. Belle, E. W. Hill, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim and P. Blake, *Small*, 2011, **7**, 465–468.
- 15 I. D. Barcelos, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

Capítulo 4

**Histerese em Dispositivos de Grafeno/hBN: o
Papel do Aprisionamento de Cargas na Interface
hBN-SiO₂**

Histerese em Dispositivos de grafeno/hBN: o Papel do Aprisionamento de Cargas na Interface hBN-SiO₂

Neste capítulo estudamos a influência da temperatura nas propriedades elétricas de heteroestruturas de grafeno/hBN. Relatamos um comportamento anômalo da resistência do grafeno para $T > 375$ K que compromete a aplicação comercial de transistores FET de grafeno/hBN. Mostramos que o aprisionamento de cargas na interface hBN-SiO₂ acarreta no surgimento de histereses na curva típica de resistência por tensão de porta dos transistores. Tais modificações no comportamento típico do dispositivo impedem a realização de análises das propriedades do grafeno como: dopagem intrínseca, mínimo de condutividade e mobilidade eletrônica dos portadores de carga. Além de investigarmos o surgimento dessas alterações no comportamento típico dos dispositivos, também propomos alternativas para a construção de dispositivos de grafeno sobre hBN livres da interação de tais cargas. Os resultados deste trabalho estão publicados no artigo: “*Thermally activated hysteresis in high quality graphene/hBN devices*”, Applied Physics Letter, 108, 233101 (2016).

4.1 – Introdução

A investigação das propriedades intrínsecas do grafeno é estudada normalmente em condições de baixa temperatura ($T < 4$ K), concentrando grande parte da pesquisa em características fundamentais em grafeno/hBN. No entanto, do ponto de vista tecnológico, a aplicação dos transistores de grafeno deve satisfazer condições que explorem temperaturas usuais de trabalho de equipamentos comerciais, sensores e dispositivos digitais. Dispositivos de grafeno/hBN poderiam ser aplicados para exercer diferentes funções (mecânicas, ópticas e elétricas) em temperaturas de até 500 K, pois o grafeno é capaz de suportar temperaturas de até 1500 K, em vácuo, sem degradar¹, além do substrato de hBN funcionar como uma fonte de dissipação de calor². Desta maneira, é

interessante um estudo voltado a análise da influência da temperatura nas propriedades elétricas dos FET de grafeno suportados no hBN.

Os estudos pioneiros em grafeno foram realizados em dispositivos depositados diretamente sobre o substrato de $\text{SiO}_2/\text{Si}^{3,4}$. Isso deveu-se à fácil identificação do grafeno sobre essa superfície através de um microscópio óptico⁵. No entanto, o SiO_2 não é a plataforma ideal para estudos de transporte elétrico em grafeno, pois a sua superfície apresenta imperfeições que limitam a qualidade dos dispositivos, como por exemplo: rugosidade, desordem local de impurezas e defeitos estruturais⁶⁻⁸. Estes mesmos efeitos geram, em muitos casos, a observação de um efeito conhecido como histerese ou efeito de memória nos dispositivos de grafeno/ SiO_2 .

De modo simplificado, esse fenômeno pode ser visualizado através da diferença entre as curvas típicas (corrente ou resistência) dos FET em função da tensão de porta^{9,10}: quando se aplica voltagens do negativo para o positivo (ida) ou do positivo para o negativo (volta), toda a curva varia de posição. A maneira simples de observar o fenômeno histerético é olhar para a PNC, conforme ilustrado na Figura 4.1. Na medida de condutância versus tensão de porta em temperatura ambiente, observa-se claramente distintas posições do PNC entre as curvas de ida e volta (Figura 4.1a). O desprezo destas alterações implica em erros significativos na análise das propriedades intrínsecas do material⁹. Entretanto, não apenas imperfeições e problemas no óxido geram histerese em dispositivos de grafeno. Alguns trabalhos na literatura apontam que resíduos do processo de fabricação⁹, água adsorvida na superfície do grafeno¹¹, bem como a utilização de porta eletroquímico e a formação de gelo^{9,12} também podem ocasionar a observação da histerese nos dispositivos de grafeno.

A distinção das fontes causadoras da histerese nos dispositivos de grafeno serviu para classificar a histerese em dois tipos: positiva ou negativa, dependendo do sentido de deslocamento do PNC⁹. A histerese positiva corresponde ao deslocamento do PNC em direção a valores negativos durante a medida de ida (Figura 4.1b). Já a histerese negativa ocorre quando o PNC desloca em direção a valores positivos durante a medida de ida (Figura 4.1c).

A histerese positiva é observada normalmente em dispositivos de grafeno/ SiO_2 devido às cargas presas no óxido^{9,13}. Esse comportamento ocorre quando as cargas induzidas pelo eletrodo de porta são aprisionadas no dielétrico, diminuindo assim a carga

total no grafeno. Isto é, potenciais de porta negativos, induzem portadores de carga do tipo buracos, porém, parte desses buracos são presos no óxido, reduzindo a carga total no grafeno, como consequência, o PNC é deslocado para valores à esquerda⁹, conforme ilustrado na Figura 4.1b. Ao invertermos a análise, ou seja, aplicarmos um potencial de porta positivo, cargas negativas serão acumuladas no óxido, deslocando o PNC agora para valores à direita (Figura 4.1b).

A histerese negativa é observada principalmente em amostras de grafeno confeccionadas com eletrodos de porta eletroquímico, líquido iônico ou com moléculas de água adsorvidas no grafeno^{9,12}. Nesses casos, a aplicação de um campo elétrico nas estruturas moleculares gera uma polarização induzida no material, que está relacionado ao tempo de alinhamento das moléculas⁹. Essa polarização extra cria por sua vez um capacitor “parasita” acoplado ao grafeno. Por exemplo, um campo elétrico induzido através do eletrodo de porta com potencial negativo induz íons com cargas positivas na região do grafeno, porém, o alinhamento molecular desses materiais polarizáveis gera um segundo capacitor ao longo do mesmo eixo do campo elétrico, aumentando a densidade de carga total no grafeno, deslocando o PNC para valores a direita⁹, conforme ilustrado na Figura 4.1c. No entanto, no instante que se inverte o campo elétrico induzido pelo eletrodo de porta, os campos elétricos se somam, ou seja, o capacitor parasita do material induz um acúmulo de carga de mesmo caráter do eletrodo de porta, deslocando o PNC para valores a esquerda. Isto é, capacitores parasitas possuem um tempo de relaxação diferente e muito maior que o tempo de variação da tensão de porta.

A histerese discutida acima impacta diretamente na qualidade dos estudos envolvendo transistores de grafeno. Assim, trabalhos mais recentes vêm buscando a melhoria da qualidade dos dispositivos de grafeno, e eliminação dos efeitos impostos pelo óxido de silício. A busca de novos substratos dielétricos, bem como a melhora na qualidade do grafeno baseou-se na previsão teórica de propriedades peculiares apresentadas por esse material, tais como: efeito hall quântico anômalo e ferromagnético¹⁴⁻¹⁶, além de condução balística^{17,18}.

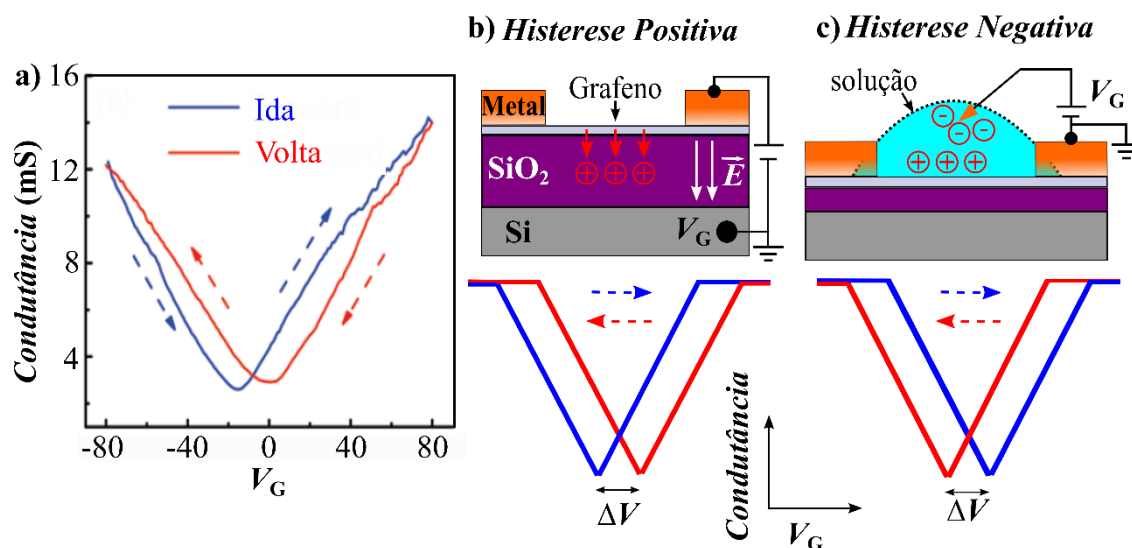


Figura 4.1: a) Medida elétrica da condutância versus tensão de porta em temperatura ambiente para uma amostra de grafeno/SiO₂. Na figura observa-se o efeito de histerese entre a curva de ida e volta. b) Histerese positiva em dispositivos de grafeno/SiO₂, e aprisionamento de cargas positivas no óxido, diminuindo a carga total no grafeno. c) Histerese negativa em dispositivos na qual aplica-se tensão de porta através de um dielétrico em solução. Nessa figura ilustra-se a formação extra dos íons da solução através do campo elétrico (\vec{E}) induzido pela tensão de porta. Nas figuras (b) e (c) destacamos a diferença de dopagem do grafeno (ΔV) entre a medida de ida e volta. Nas figuras as setas indicam o sentido de varredura da tensão de porta. Figuras adaptadas da referência⁹.

No ano de 2011, C. Dean e colaboradores¹⁹ propuseram a utilização do hBN, um material isolante e inerte, como plataforma para dispositivos de grafeno. Nesse trabalho os autores demonstraram um ganho de aproximadamente 10 vezes na mobilidade eletrônica dos portadores de carga no grafeno em relação ao SiO₂. Além disso, apresentaram uma baixa inomogeneidade de carga e uma superfície atômica plana, garantindo a blindagem/eliminação dos defeitos impostos pelo SiO₂. Essa descoberta permitiu a confirmação das previsões iniciais para o grafeno, e a investigação experimental de novas propriedades físicas, inclusive decorrentes do acoplamento existente entre grafeno e hBN, tal como a formação de super redes²⁰. Por esses motivos, o hBN é considerado, até o presente momento, o melhor substrato para estudos de transporte em dispositivos de grafeno.

Neste trabalho de doutorado nós investigamos as propriedades eletrônicas de dispositivos de grafeno/hBN em função da temperatura de operação (entre $T = 4$ K e $T = 500$ K) e reportamos a observação de um processo de histerese termicamente ativado na resistência dos dispositivos, como será detalhado a seguir. Esse fenômeno altera o

comportamento típico dos dispositivos, inviabilizando interpretações realísticas das propriedades eletrônicas do grafeno.

4.2 – Histerese em dispositivos de grafeno/hBN

Inicialmente, é importante definir uma nomenclatura mais simples para os dispositivos confeccionados, dessa forma temos que:

- i) a estrutura G/SiO₂/Si será denominada G/SiO₂;
- ii) a estrutura G/hBN/SiO₂/Si será denominada GBN/SiO₂;
- iii) a estrutura G/hBN/grafite/SiO₂/Si será denominada GBN/grafite;

Além disso, destacamos que todas as amostras passaram pelo mesmo processo de condicionamento inicial:

- i) realização de vácuo por 1 hora em pressão próxima a 1×10^{-6} Torr;
- ii) aquecimento até 500 K por no mínimo 12 h em vácuo;
- iii) resfriamento para a temperatura de interesse.

Esse processo de condicionamento é necessário para garantir a eliminação de eventuais impurezas e moléculas que estejam adsorvidas na superfície do grafeno. Após o condicionamento, iniciamos as medidas de $R \times V_G$ em função da temperatura. Para todas as medidas de $R \times V_G$ que serão apresentadas, nós aplicamos os valores de tensão de porta sempre na seguinte sequência: iniciamos em $V_G = 0$ V, então aplicamos $V_G = -V_0$, varrendo então até $V_G = +V_0$, e finalmente de volta para $V_G = -V_0$; onde V_0 representa o valor máximo aplicado na fonte DC. No entanto, a sequência inversa não modifica a análise dos resultados apresentados a seguir.

A Figura 4.2 apresenta as medidas iniciais de $R \times V_G$ (ida e volta) em temperatura ambiente (300 K) para os dispositivos GBN/SiO₂ (a) e GBN/grafite (b). Pela análise da figura fica evidente a ausência de histerese nas amostras, isto é, não se observa nenhuma diferença ΔV entre as medidas de ida e volta. Além disso, os dispositivos apresentam o PNC próximo de $V_G = 0$ V, indicando uma baixa dopagem residual. Das curvas $R \times V_G$ estimamos uma mobilidade eletrônica de efeito de campo em temperatura ambiente da ordem de $\mu = 15.000$ cm²/Vs e $\mu = 10.000$ cm²/Vs, para GBN/SiO₂ e GBN/grafite,

respectivamente. Valores que estão dentro do esperado para medidas elétricas realizadas em $T = 300\text{ K}$ ¹⁹.

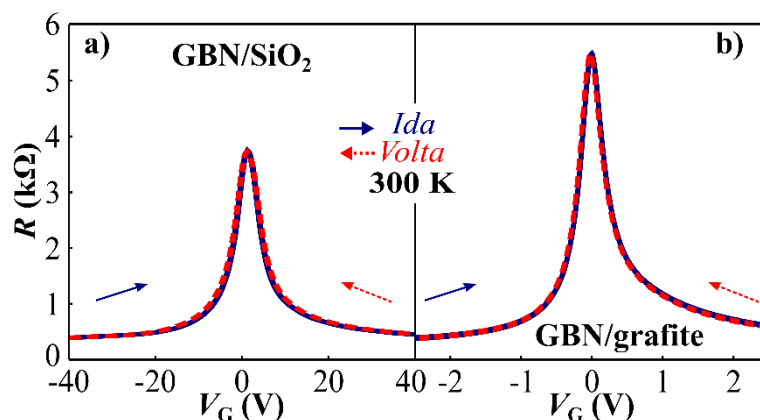


Figura 4.2: Medida elétrica da $R \times V_G$ em temperatura ambiente (300 K) para as amostras de GBN/SiO₂ (a) e GBN/grafite (b). As setas nas figuras indicam o sentido de varredura da tensão de porta.

No entanto, nas medidas realizadas em $T = 500\text{ K}$, o comportamento elétrico dos dispositivos é completamente diferente. Uma histerese significativa foi observada apenas para a amostra GBN/SiO₂, como apresentado na Figura 4.3a. A curva azul na figura representa a medida de ida ($-40\text{ V} \rightarrow +40\text{ V}$) da varredura de tensão de porta, enquanto que a curva vermelha e tracejada representa a medida de volta ($+40\text{ V} \rightarrow -40\text{ V}$). Em ambas as medidas, a velocidade de varredura foi de $0,17\text{ V/s}$. Como é possível observar, há uma significativa diferença entre as curvas, tanto referente à posição dos PNCs, como na forma das curvas. Na curva de ida o PNC encontra-se fixo em $+4\text{ V}$ (dopagem tipo- p), sempre que a varredura de porta iniciar do lado esquerdo do PNC. No entanto, após ultrapassar o PNC, o campo elétrico na amostra inverte de sentido, e o PNC se desloca para -18 V (dopagem tipo- n). Fato que exemplifica o comportamento histerético na resistência das amostras de GBN/SiO₂.

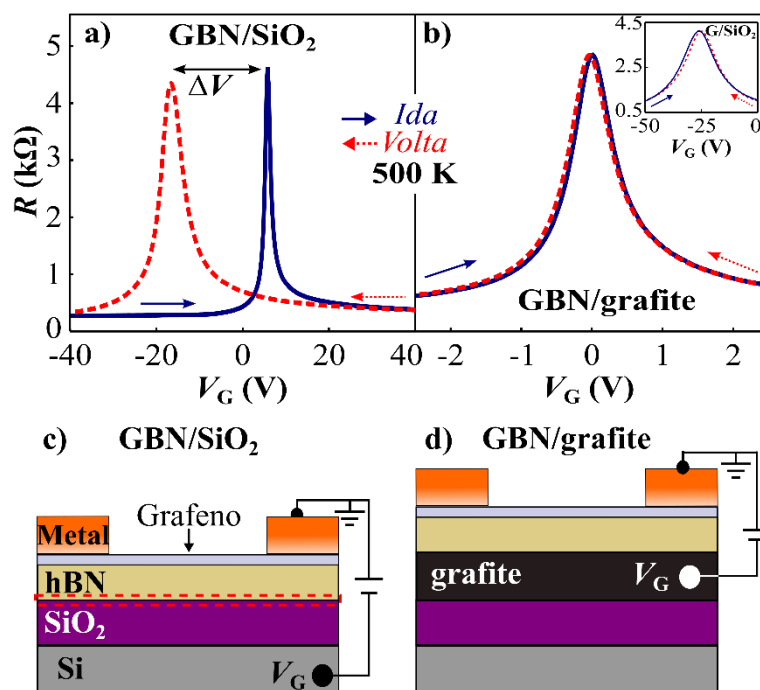


Figura 4.3: a) Medida elétrica de um dispositivo GBN/SiO₂. Na figura observa-se o efeito de histerese entre a curva de ida e volta, representados pela diferença entre os pontos de Dirac (ΔV). Os cones ilustram a dopagem medida no canal do grafeno. b) Medida elétrica de um dispositivo GBN/grafite. O *inset* mostra uma medida de grafeno diretamente sobre o SiO₂ (G/SiO₂), mostrando a pouca influência do óxido. Nas figuras, a seta vermelha e azul indica o sentido de varredura da tensão de porta. Todas as medidas apresentadas aqui foram realizadas em vácuo e em $T = 500$ K. c) Ilustração da amostra de GBN/SiO₂ confeccionada. Retângulo vermelho tracejado destaca a interface hBN-SiO₂. d) Ilustração da amostra GBN/grafite confeccionada.

Devemos destacar que ambas as posições dos PNCs se mantem inalteradas mesmo após múltiplas medidas, mantendo uma diferença fixa entre os PNCs de $\Delta V = 22$ V. A medida apresentada aqui foi realizada em uma amostra que possuía um hBN de 22 nm de espessura. Porém, o mesmo comportamento foi observado para uma segunda amostra de 15 nm de espessura, indicando que não se trata de um efeito relacionado a espessura do hBN. Além disso, o comportamento histerético manteve-se por semanas, mesmo a amostra estando em vácuo e a $T = 500$ K. Desta maneira, é possível excluir efeitos relacionados à água na superfície do grafeno¹⁰. Através do sentido de deslocamento do PNC⁹ inferimos que a histerese observada é tipo negativa. Logo, temos uma contradição com os trabalhos anteriores que relacionavam a existência desse tipo de histerese com a polarização de moléculas na superfície do grafeno^{9,12}, ou seja, precisamos realizar outras análises para entender a origem do fenômeno observado.

Embora o efeito histerético nas curvas de $R \times V_G$ seja evidente para as amostras GBN/SiO₂ (ver Figura 4.3c), esse comportamento não é observado nos dispositivos de GBN/grafite ou G/SiO₂. Na Figura 4.3b apresentamos a medida de $R \times V_G$ para uma amostra de GBN/grafite (Figura 4.3d), em $T = 500$ K, varrendo o potencial de porta entre $-2,5$ V e $+2,5$ V com uma taxa de 25 mV/s. Na figura observa-se que a posição do PNC para as medidas de ida e volta mantem-se praticamente constantes e próximas de $V_G = -0,05$ V. Além disso, na tentativa de comparar e compreender os resultados, também medimos um dispositivo de G/SiO₂ (ver *inset* Figura 4.3b), e esse apresentou uma pequena histerese ($\Delta V \sim 1,5$ V), indicando que cargas presas no óxido ou água encapsulada entre o grafeno e SiO₂ possuem fraca contribuição para a histerese observada nos dispositivos de GBN/SiO₂. Por essas razões, acreditamos que a origem da histerese na resistência do grafeno está relacionada com a interface hBN-SiO₂. Outras fontes que poderiam causar a histerese, tal como água entre o grafeno e hBN, ou defeitos no hBN podem ser desconsiderados, uma vez que não observamos nenhum comportamento histerético nos dispositivos de GBN/grafite.

De modo a investigar a histerese nos dispositivos, realizamos medidas de $R \times V_G$ em função da temperatura, varrendo a tensão de porta entre -40 V e $+40$ V a uma taxa de $0,17$ V/s. A Figura 4.4a apresenta os resultados obtidos no intervalo entre 4 K e 500 K para o dispositivo GBN/SiO₂. Pela análise da figura nota-se para $T < 350$ K um comportamento praticamente estático da posição do PNC para ambas as curvas (ida e volta). Inclusive, em $T = 4$ K a amostra apresenta uma mobilidade eletrônica de ~ 40.000 cm²/Vs, indicando uma boa qualidade do dispositivo. Contudo, para $T > 375$ K observa-se a separação entre os dois PNC, ou seja, inicia-se o processo histerético, aumentando até atingir $T \sim 500$ K. Logo, trata-se de um processo termicamente ativado. Esse comportamento de separação entre os PNCs não é observado nas amostras confeccionadas com o grafite, como se pode observar na Figura 4.4b durante a varredura do potencial de porta entre $-2,5$ V e $+2,5$ V a uma taxa de 25 mV/s. Esses resultados reforçam nossa conclusão que o efeito da histerese estudado está relacionado a interface hBN-SiO₂ dos dispositivos, conforme indicado pelo quadrado vermelho tracejado na Figura 4.3c.

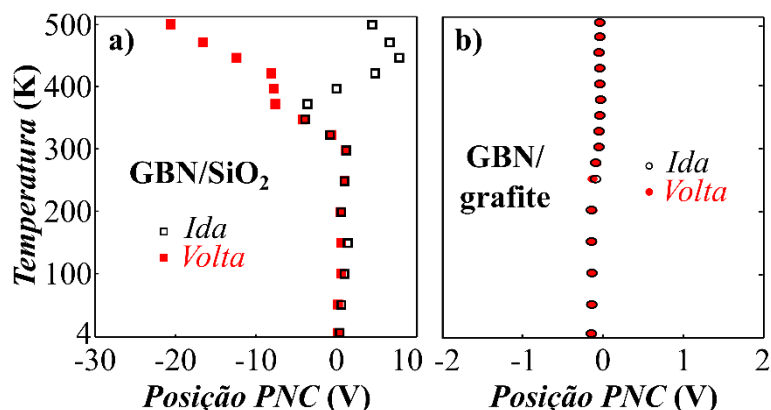


Figura 4.4: Medida da posição do PNC em função da temperatura para as curvas de ida e volta para o dispositivo GBN/SiO₂ (a) e GBN/grafite (b).

Na tentativa de compreender o fenômeno observado, realizamos uma análise da influência da velocidade (ou taxa) de varredura da tensão de porta nas medidas de $R \times V_G$. Para tal, assumimos valores entre 5 mV/s e 2,7 V/s, e fixamos a temperatura em $T = 500$ K, condição que apresenta maior histerese na resistência do grafeno. Na Figura 4.5a mostramos as posições dos PNCs em função da velocidade de varredura da tensão de porta para um dispositivo GBN/SiO₂ que possui um hBN de 15 nm de espessura. Na figura observa-se um crescimento monotônico da separação entre os PNCs, com o aumento da taxa de variação da tensão de porta, atingindo a saturação em aproximadamente 2 V/s, com um $\Delta V \sim 45$ V.

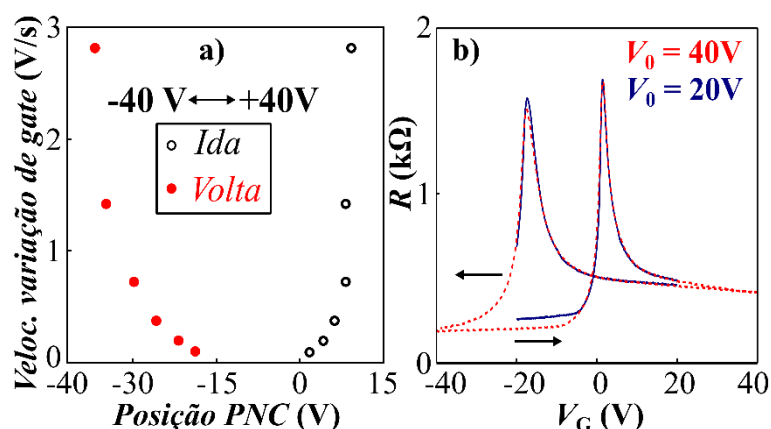


Figura 4.5: a) Posição do PNC em função da velocidade de variação da tensão de porta para um dispositivo GBN/SiO₂ em $T = 500$ K. b) $R \times V_G$ para o mesmo dispositivo com uma taxa de varredura fixa de 0,17 V/s, porém diferentes valores máximos de tensão de porta, $V_0 = 20$ V (curvas vermelhas) e $V_0 = 40$ V (curvas azuis). Na figura observa-se que a posição do PNC não se altera com a variação da intensidade de V_0 , indicando que o campo elétrico não modifica a carga total capturada na interface hBN-SiO₂.

Embora o comportamento histerético mostra-se largamente dependente da velocidade de varredura do potencial de porta, a histerese não apresenta dependência com o valor absoluto de tensão de porta (V_0) aplicado. Na Figura 4.5b mostramos curvas de R x V_G para dois valores distintos de tensão de porta, $V_0 = 20$ V e $V_0 = 40$ V, porém observa-se que a PNC se mantém constante independentemente da tensão aplicada. Isso, então, demonstra que cargas não são injetadas na interface hBN-SiO₂ pelo campo elétrico induzido pela tensão de porta. Isto é, o campo elétrico não modifica a densidade total de carga presa na interface.

4.3 – Modelo fenomenológico e implicação da histerese nas características dos dispositivos de grafeno/hBN

Dentre as possíveis explicações do efeito histerético observado nos dispositivos de grafeno/hBN, nossa hipótese baseia-se no acúmulo de cargas na interface entre os dois dielétricos, hBN-SiO₂. Esse modelo é válido, pois trabalhos anteriores já demonstraram a existência de defeitos no hBN capazes de induzir dopagens no grafeno através de uma excitação por luz²¹. Além disso, sabe-se que o óxido de silício contém grande quantidade de defeitos na sua superfície²², e nossos resultados em GBN/grafite, sem interface hBN-SiO₂, recuperou a integridade das características intrínsecas dos dispositivos de grafeno (ver Figuras 4.3 e 4.4). Dessa forma, a histerese observada pode ser fenomenologicamente entendida em termos do aprisionamento e liberação de cargas na interface hBN-SiO₂, dependendo do sentido do campo elétrico (\vec{E}) aplicado. Por exemplo, quando a tensão de porta é aplicada, um campo \vec{E} é induzido na heteroestrutura, de modo a modular a densidade de carga no grafeno. Porém, se a interface hBN-SiO₂ é capaz de aprisionar uma determinada densidade de carga que deveria ser injetada no grafeno, isso retardaria a variação da carga como ilustrado na Figura 4.6a. Já no instante em que a tensão de porta atinge o PNC (V_G^{PNC}), o campo elétrico na heteroestrutura inverte de sentido, e o PNC é deslocado no sistema. Isso é equivalente a inversão do sinal das cargas presas na interface, como é proposto na Figura 4.6b.

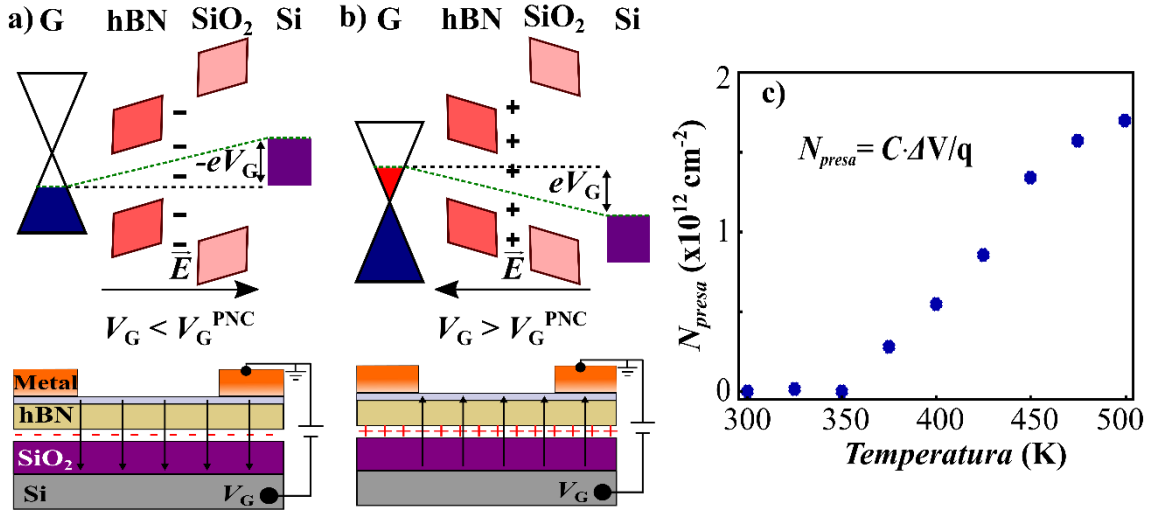


Figura 4.6: Fenomenologia do modelo de bandas durante a polarização das cargas presas na interface hBN-SiO₂ pelo campo elétrico (\vec{E}) do potencial de porta antes (a) e após (b) atingir o PNC (V_G^{PNC}) durante a varredura de V_G . Destacamos o acúmulo de carga na interface hBN-SiO₂ que induz uma dopagem oposta no grafeno, deslocando a posição do PNC nas curvas de ida e volta. c) Total de carga acumulada (N_{presa}) na interface hBN-SiO₂ em função da temperatura. A figura apresenta um comportamento monotônico de crescimento do número de cargas presas na interface a partir de 375 K.

A mudança na posição do PNC com a velocidade de varredura pode ser associada a mobilidade das cargas na interface²³, ou seja, elas não estão fixas em determinados sítios de defeitos, podendo mover-se a medida que o \vec{E} muda de intensidade e sentido. Isso então causaria uma alteração na resistência medida no canal do grafeno, bem como no campo \vec{E} total aplicado na amostra. Devemos destacar que ambos os efeitos se mostraram insignificantes para temperaturas inferiores a ambiente, porém em temperaturas maiores, se mostram altamente relevantes. Logo, isso sugere a necessidade de uma energia de ativação para que esses estados de defeitos atuem na interface entre os dielétricos.

A observação do comportamento histerético da resistência dos dispositivos de grafeno descrito acima implica diretamente na análise das características intrínsecas dos dispositivos de grafeno. Por exemplo, a densidade de carga no grafeno não pode ser mais relacionada diretamente com a tensão de porta aplicada usando a aproximação de capacitor de placas paralelas. A densidade de carga real no grafeno será dependente da influência do potencial de porta, além de um potencial desconhecido responsável pela histerese^{9,11}. No entanto, a quantidade de carga acumulada (N_{presa}) na interface hBN-

SiO₂ pode ser estimada através da separação entre os PNC (ΔV) nas curvas de ida e volta^{9,11}, usando a equação:

$$N_{\text{presa}} = C \cdot \Delta V / q$$

onde $C = \epsilon \epsilon_0 / d_T$ é a capacitância total do dispositivo por unidade de área, obtido pelo modelo de capacitor de placas paralelas; ϵ é a constante dielétrica do substrato (em nossas análises assumimos $\epsilon_{\text{hBN}} = \epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$); ϵ_0 é a permissividade do vácuo; d_T é a espessura total entre o grafeno e o eletrodo de porta. Assim, aplicando a relação acima para o dispositivo GBN/SiO₂ calculamos a quantidade de carga presa na interface hBN-SiO₂ em função da temperatura. Na Figura 4.6c observar-se que a quantidade de carga presa na interface cresce consideravelmente a partir de $T > 375$ K, resultando no aumento do comportamento histerético apresentado anteriormente. Além disso, através de uma simples inspeção das curvas de $R \times V_G$ mostrada nas Figuras 4.3a e 4.5b, percebe-se que as curvas se apresentam completamente destorcidas e distintas entre ida e volta. Logo, as características intrínsecas do grafeno (dopagem, mínimo de condutividade e mobilidade dos portadores de carga) não podem ser determinadas corretamente.

Na Figura 4.7a apresentamos o mínimo de condutividade (σ_0) em função da temperatura para um dispositivo GBN/SiO₂. O esperado para esse tipo de análise é que com a elevação da temperatura, modifique-se a função ocupação em torno do nível de Fermi, resultando no aumento²⁴ dos valores de σ_0 . No entanto, para $T > 375$ K observa-se uma completa distorção dos valores da σ_0 (Figura 4.7a), indicando que as cargas presas na interface hBN-SiO₂ afetam significativamente o transporte eletrônico dos dispositivos GBN/SiO₂, inclusive na região próxima ao PNC. Essa distorção de condutividade não pode ser explicada em termos apenas da temperatura, pois nas amostras com grafite (Figura 4.7b) a σ_0 segue o comportamento esperado^{24,25}.

O aumento da temperatura nos dispositivos de grafeno também deveria causar uma maior contribuição no espalhamento por fônons, gerando uma redução da transcondutância (dI/dV_G) do canal de grafeno²⁶. Porém, como mostrado na Figura 4.7c para $T > 375$ K há um aumento na transcondutância do grafeno, além de uma diferença considerável entre as curvas de ida e volta. Como a transcondutância é diretamente proporcional a mobilidade FET dos portadores de carga no grafeno, tem-se uma análise completamente equivocada dessa propriedade, pois teríamos um aumento significativo

da mobilidade eletrônica com a elevação da temperatura. Por outro lado, essa característica é completamente ausente nos dispositivos GBN/grafite (Figura 4.7d), demonstrando um comportamento contínuo de $T = 4$ K à $T = 500$ K, como esperado^{24,25}. Desta forma, nossos resultados mostram que a existência de histerese em amostras de alta qualidade grafeno/hBN perturbam o comportamento intrínseco desses dispositivos.

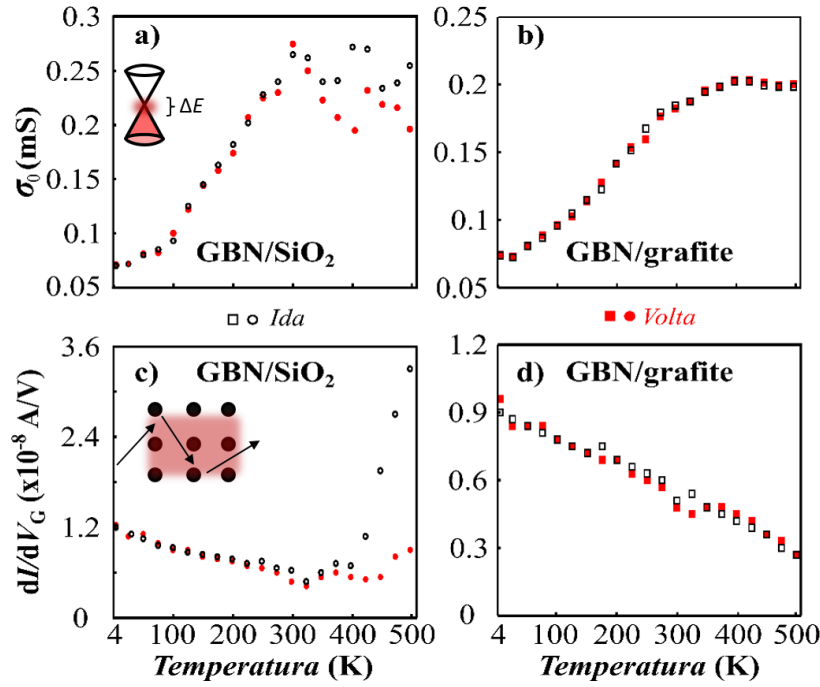


Figura 4.7: Mínimo de condutividade σ_0 em função da temperatura para um dispositivo GBN/SiO₂ (a) e GBN/grafite (b), respectivamente. Transcondutância FET (dI/dV_G) do canal de grafeno em função da temperatura para um dispositivo GBN/SiO₂ (c) e GBN/grafite (d), respectivamente. Em (c) é ilustrado o aumento da energia térmica, que levaria a um aumento no espalhamento por fônons. As cargas presas na interface causam imprecisão na análise de condutância e transcondutância dos dispositivos. Para o GBN/SiO₂ assumimos $V_0 = 40$ V, com uma taxa de 0,17 V/s, enquanto para GBN/grafite $V_0 = 2,5$ V, com uma taxa de 5 mV/s.

4.4 – Conclusões Parciais

Em resumo, nós investigamos a influência da temperatura no transporte eletrônico de dispositivos de grafeno depositados sobre o hBN. Nossos resultados mostram um comportamento anômalo das características intrínsecas desses dispositivos para $T > 375$

K, resultado do aprisionamento de cargas na interface hBN-SiO₂ que gera um comportamento histerético nas curvas de $R \times V_G$. Apresentamos também um modelo fenomenológico baseado no aprisionamento e liberação de cargas nessa interface devido ao campo elétrico aplicado pelo eletrodo de porta. Além disso, mostramos que as características intrínsecas do grafeno são totalmente resgatadas pela eliminação da interface hBN-SiO₂, devido a incorporação de uma camada de grafite entre os dielétricos. Por fim, destacamos que o efeito de histerese observado nesse tipo sistema poderá ser usado para operar dispositivos de memórias em temperaturas usuais de trabalho dos sensores e transistores comerciais.

Referências

- 1 Y. Yin, Z. Cheng, L. Wang, K. Jin and W. Wang, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 5758.
- 2 X. Wang, T. Huang and S. Lu, *Appl. Phys. Express*, 2013, **6**, 6–10.
- 3 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science (80-.)*, 2004, **306**, 666–669.
- 4 K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V Khotkevich, S. V Morozov and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 10451–10453.
- 5 P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth and A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 63124.
- 6 J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams and M. Ishigami, *Nat. Phys.*, 2008, **4**, 377–381.
- 7 D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway and V. Yu, *ISRN Condens. Matter Phys.*, 2012, **2012**, 1–56.
- 8 X. Du, I. Skachko, A. Barker and E. Y. Andrei, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 491–495.
- 9 H. Wang, Y. Wu, C. Cong, J. Shang and T. Yu, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7221–7228.
- 10 P. Joshi, H. E. Romero, A. T. Neal, V. K. Toutam and S. A. Tadigadapa, *J. Phys. Condens. Matter*, 2010, **22**, 334214.
- 11 J. Mohrmann, K. Watanabe, T. Taniguchi and R. Danneau, *Nanotechnology*, 2015, **26**, 15202.
- 12 A. Veligura, P. J. Zomer, I. J. Vera-Marun, C. Józsa, P. I. Gordiichuk and B. J. Van Wees, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 1–5.
- 13 Z. M. Liao, B. H. Han, Y. B. Zhou and D. P. Yu, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 1–4.
- 14 K. Nomura and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 1–4.
- 15 A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim and F. Guinea, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109–162.
- 16 N. M. R. Peres, *Rev. Mod. Phys.*, 2010, **82**, 2673–2700.
- 17 A. S. Mayorov, R. V Gorbachev, S. V Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi and A. K. Geim, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2396–2399.
- 18 V. V. Cheianov and V. I. Fal’ko, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 1–4.
- 19 C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard and J. Hone, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 722–726.
- 20 B. Hunt, J. D. Sanchez-Yamagishi, A. F. Young, M. Yankowitz, B. J. LeRoy, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Moon, M. Koshino, P. Jarillo-Herrero and R. C. Ashoori, *Sci.*, 2013, **340**, 1427–1430.
- 21 L. Ju, J. Velasco, E. Huang, S. Kahn, C. Nosisgia, H.-Z. Tsai, W. Yang, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y. Zhang, G. Zhang, M. Crommie, A. Zettl and F. Wang, *Nat. Nanotechnol.*, 2014, **9**, 348–352.
- 22 H. E. Romero, N. Shen, P. Joshi, H. R. Gutierrez, S. a. Tadigadapa, J. O. Sofo and P. C. Eklund, *ACS Nano*, 2008, **2**, 2037–2044.
- 23 A. Paradisi, J. Biscaras and A. Shukla, *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107**, 143103.
- 24 J. Schiefele, F. Sols and F. Guinea, *Phys. Rev. B*, 2012, **85**, 195420.
- 25 K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 1–4.
- 26 V. Perebeinos and P. Avouris, *Phys. Rev. B*, 2010, **81**, 195442.

Capítulo 5

Modulação da Junção *pn* em Interfaces Metal-Grafeno via Hidrogênio Molecular (H₂)

Modulação da Junção pn em Interfaces Metal-Grafeno via Hidrogênio Molecular (H_2)

Neste capítulo mostramos nosso estudo sobre a manipulação das propriedades eletrônicas dos dispositivos de grafeno devido à interação com hidrogênio molecular. Primeiramente discutimos sobre a influência dos contatos metálicos na indução de assimetrias na condução ambipolar (por elétrons e buracos) dos dispositivos de grafeno. Em seguida, descrevemos como os contatos metálicos induzem uma dopagem local no grafeno, e porque essa dopagem gera um espalhamento preferencial para um dado tipo de portador de carga (elétron ou buraco). Depois apresentamos simulações do espalhamento eletrônico sofrido na interface metal-grafeno através do modelo de heterojunção (junção pn unidimensional), proporcionando uma descrição quantitativa satisfatória dos experimentos. Vale ressaltar, que essa assimetria na condução já era conhecida como um efeito que prejudica o desempenho dos dispositivos de grafeno e, em princípio, não poderiam ser controlados ou utilizados para alguma aplicação tecnológica específica. No entanto, demonstramos que as heterojunções criadas na interface entre o grafeno e os contatos, consideradas estáticas até então, podem ser moduladas seletivamente através da interação com H_2 .

Os resultados deste trabalho estão publicados no artigo: “*Metal-graphene heterojunction modulation via H_2 interaction*”, Applied Physics Letters, 109, 033109 (2016), e o método de detecção de hidrogênio está protegido através da patente “*Método de detecção seletiva de hidrogênio e uso*”, BR 10 2016 027167 3, Depositada em 21/11/2016.

5.1 – Introdução à formação de junções pn na interface metal-grafeno

Conforme discutido anteriormente no capítulo 2, a condução dos portadores de carga no grafeno na configuração invasiva mostra-se essencialmente assimétrica¹⁻⁴. A observação dessa assimetria na condução foi inicialmente atribuída às diferentes seções de choque entre elétrons e buracos durante o espalhamento eletrônico com as

impurezas^{5,6}. Contudo, trabalhos mais recentes destacam que a interação eletrostática proveniente das diferentes funções trabalho entre o metal e o grafeno é a principal responsável pela assimetria no transporte eletrônico em dispositivos de grafeno⁷⁻¹⁰. Desta maneira, discutimos aqui como a interação metal-grafeno reflete no surgimento de junções *pn* e quais são as modificações impostas por essas junções na condução eletrônica desse material.

Quando um metal e um semicondutor são colocados em contato, as cargas são transferidas do mais para o menos energético, até que os níveis de energia sejam balanceados e o equilíbrio seja atingido¹¹. Na condição de equilíbrio, a posição do E_F no diagrama de bandas de energia se mantém constante ao longo dos materiais. Assim, para manter o E_F constante através da junção, as bandas de valência e condução do material menos energético devem se curvar como mostrado na Figura 5.1a. Essa curvatura corresponde basicamente à modificação do potencial elétrico na região de acúmulo de cargas entre os materiais¹².

Já para o caso de um contato metálico e o grafeno, a análise tornar-se levemente distinta. Como o grafeno não possui *gap* de energia, as cargas acumuladas no grafeno fazem com que haja uma dopagem local na região de contato entre o grafeno e os eletrodos. A Figura 5.1b ilustra a separação de cargas entre o metal e o grafeno devido ao surgimento de uma diferença de potencial (ΔV), oriunda da diferença entre as funções trabalho do grafeno (W_G) e do metal (W_M)^{4,8,10}. Desta forma, essas cargas se acumulam nessa região, gerando uma dopagem local no grafeno nas proximidades do contato (ΔE) que se estende gradualmente (comprimento máximo L) ao longo do canal de grafeno, criando uma região de transição, como ilustrado na Figura 5.1c. A dopagem local induzida pelo metal, aliado à indução de cargas no canal do grafeno pela tensão de porta, geram a formação de junções *pn* unidimensionais na interface entre o metal e o grafeno.

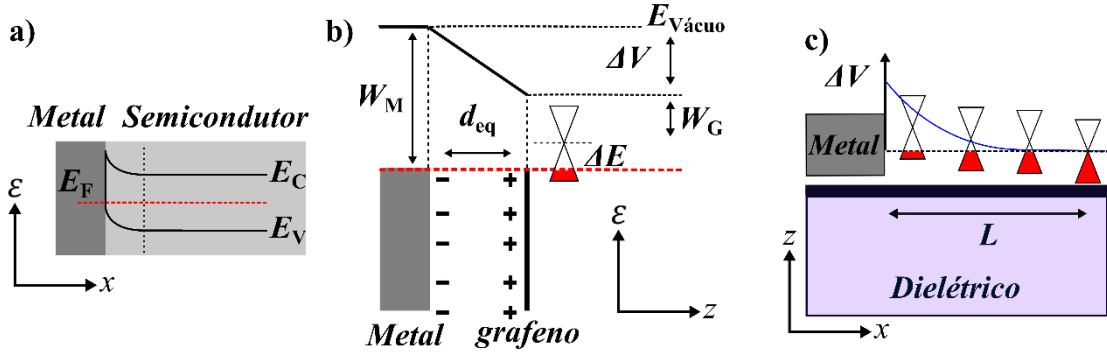


Figura 5.1: Ilustração do diagrama de banda de energia de um metal em contato com um semiconductor clássico (a) e da interface metal-grafeno na configuração invasiva (b). O potencial de interface é indicado através do ΔV , além da distância de equilíbrio d_{eq} prevista¹⁰. A dopagem local do grafeno na região dos contatos é indicada através da ΔE_F , atribuída a diferença entre as funções trabalho do grafeno (W_G) e do metal (W_M). c) Variação da dopagem induzida pelo metal ao longo do canal de grafeno¹³. Figuras adaptadas das referências citadas.

A existência das junções *pn* causam um acréscimo significativo no espalhamento eletrônico, levando a um aumento da resistência elétrica^{14,15}. Todavia, a formação da heterojunção só ocorre para uma determinada polarização de tensão de porta, conforme ilustrado na Figura 5.2. Para contatos de Cr/Au que dopam o grafeno tipo-*p*¹⁰, tem-se a formação de uma junção *pn* apenas quando a tensão aplicada for $V_G > V_G^{PNC}$, pois o canal do grafeno apresentará dopagem tipo-*n* (painel da direita da Figura 5.2). Já para $V_G < V_G^{PNC}$, não há formação de junções *pn*, pois o grafeno também apresentará uma dopagem tipo-*p*, que é similar ao induzido pelos contatos metálicos, logo, forma-se uma junção *pp* ou *pp'* (painel da esquerda da Figura 5.2), e este tipo de junção não aumenta significativamente o espalhamento eletrônico nos dispositivos⁹.

Outros trabalhos na literatura reportam dispositivos confeccionados com eletrodos metálicos de Ag, Al ou Nb^{10,16,17}. Nesses trabalhos, a dopagem imposta na interface é do tipo-*n*, e a análise ocorre de maneira oposta. Isto é, formam-se junções *pn* apenas para $V_G < V_G^{PNC}$, enquanto para $V_G > V_G^{PNC}$ geram-se junções do tipo *nn'*. Portanto, a existência da heterojunção introduz uma importante característica nos dispositivos de grafeno com contatos invasivos, trata-se da assimetria da resistência elétrica entre os portadores tipo-*p* e tipo-*n*^{4,9,18}, como apresentado no painel central da Figura 5.2.

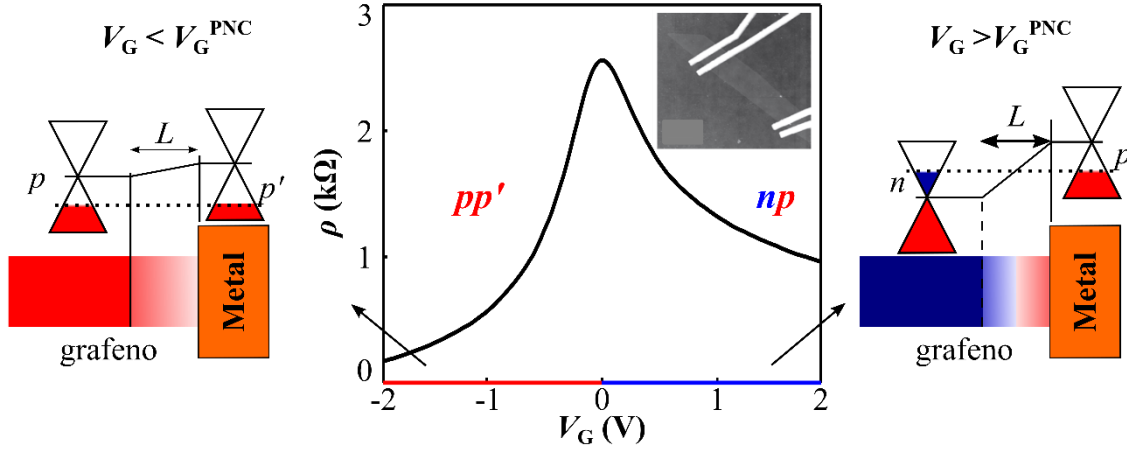


Figura 5.2: Ilustração da formação das funções pn ao longo do canal de grafeno devido a aplicação de tensões de porta. Como contatos de Cr/Au induzem uma dopagem local tipo- p , a formação da junção pn só é observada na condição que $V_G > V_G^{\text{PNC}}$. O *inset* mostra uma imagem de AFM de uma monocamada de grafeno com quatro terminais invasivos de Cr/Au.

Essa assimetria na condução não é resgatada pelo modelo difusivo de Boltzmann. No entanto, no capítulo 2 descrevemos essa característica no espalhamento eletrônico, fazendo uso da incorporação do termo referente ao espalhamento ocorrido nas junções pn unidimensionais ao modelo de difusivo (equação 2.40). Assim, na próxima seção apresentamos como quantificar a assimetria entre elétrons e buracos nas medidas de dispositivos de grafeno com contatos invasivos.

5.2 – Influência dos contatos metálicos no transporte elétrico dos dispositivos de grafeno

De modo a quantificar a assimetria gerada pelos contatos invasivos, apresentamos na Figura 5.3a a grandeza denominada resistência ímpar (R_{odd})⁴. Esta relação representa a diferença de resistências entre a região com e sem junção pn para a mesma densidade de portadores de carga de acordo com:

$$R_{\text{odd}}(\Delta V_G) = \frac{1}{2} [R(V_G^{\text{PNC}} + \Delta V_G) - R(V_G^{\text{PNC}} - \Delta V_G)] \quad (3.1)$$

onde $R(V_G^{\text{PNC}})$ é o ponto de resistência máxima, ou seja, a resistência no PNC. Devemos destacar que estudos anteriores⁴ demonstraram que a R_{odd} mostra-se invariante a largura do grafeno que forma a interface metal-grafeno (W na Figura 5.3b), indicando que R_{odd} deve-se essencialmente a formação da junção pn originada pela diferença de função trabalho entre o grafeno e o metal.

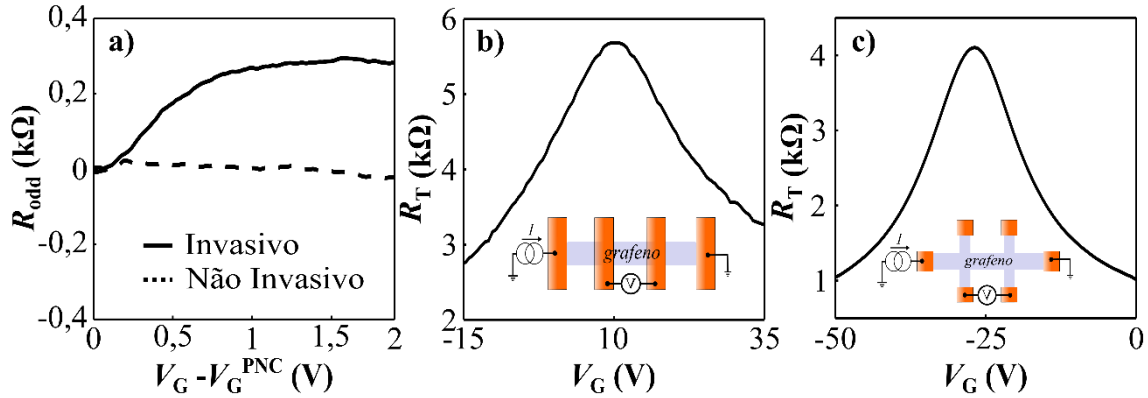


Figura 5.3: a) Análise da assimetria entre a condução por elétrons e buracos através da resistência ímpar (R_{odd}) em função da tensão de porta para a amostra de grafeno/hBN/grafite (dados da Figura 2.12). Contatos invasivos (curva preta contínua) apresentam valores positivos, demonstrando que a resistência para elétrons é maior do que para buracos. Já para o caso não invasivo (curva preta tracejada) os valores são próximos à zero, pois o espalhamento ocorrido no canal de grafeno é semelhante para ambos os portadores de carga. $R_T \times V_G$ para dispositivos de grafeno/ SiO_2 usando contatos invasivos (b) e não invasivos (c) em $T = 230$ °C.

Ao analisar a curva preta da Figura 5.3a percebe-se que o R_{odd} para os contatos invasivos se apresenta positivo, ou seja, a resistência para elétrons é maior do que para buracos. Isso corrobora com a existência de uma indução de cargas tipo- p dos contatos de Cr/Au. Já a curva tracejada que se refere ao R_{odd} para contatos não invasivos apresenta-se próxima de zero, demonstrando que a condução por elétrons e buracos são semelhantes para contatos não invasivos, ou seja, o espalhamento ocorrido ao longo do canal de grafeno é similar para ambos os portadores de carga^{4,9}. Essa análise confirma nossa hipótese que a junção pn criada na interface metal-grafeno é a principal causadora da assimetria na condução dos portadores de carga em dispositivos de grafeno.

Para investigar se a formação de junções pn depende do substrato utilizado, realizamos experimentos em amostras de grafeno depositadas diretamente sobre o SiO_2 . Nessas amostras, observamos a mesma característica assimétrica (simétrica) na condução

para os contatos invasivos (não invasivos) como mostra a Figura 5.3b (Figura 5.3c). No substrato de SiO₂, a assimetria entre elétrons e buracos também se explica através da formação das heterojunções nas proximidades dos contatos metálicos. Através da eq. 2.40 estimamos comprimentos de interface semelhantes ao hBN, $L \sim 15$ nm. Esses resultados demonstram que a junção *pn* origina-se da interação metal-grafeno, sendo independente do substrato. Contudo, destacamos que o comprimento da interface é dependente da qualidade do processo de confecção da amostra e dos materiais utilizados. Pois, a existência de contaminantes durante a evaporação (formação de óxidos) ou resíduos de litografia, modificam o relação entre as funções trabalhos, aumentando o alcance do potencial de interface, de modo a causar uma maior assimetria na condução eletrônica¹⁹. Na próxima seção mostramos como as moléculas de hidrogênio modificam a junção *pn* existente na interface entre o grafeno e o metal.

5.3 – Exposição ao hidrogênio molecular

Nas seções anteriores apresentamos e discutimos a influência imposta pelos contatos elétricos invasivos na condução dos dispositivos de grafeno. Essas alterações se mostraram invariantes em atmosfera inerte de Argônio. No entanto, como apresentamos a seguir, a exposição dos dispositivos à H₂ modifica as interações eletrostáticas existentes na interface metal-grafeno.

Em nosso experimento, inserimos o dispositivo de grafeno na câmara de teste, e iniciamos as medidas elétricas em diferentes condições de temperatura e concentração de gases. O esquema completo do sistema de medida foi apresentado no capítulo 3. Como dispositivos de grafeno são altamente sensíveis ao ambiente externo^{20,21}, e nosso estudo não ocorre em vácuo, faz-se necessário a realização de um condicionamento térmico em atmosfera inerte de Argônio. Esse processo consiste de um tratamento de 12 h a 230 °C com um fluxo constante de Argônio para remoção de eventuais moléculas adsorvidas no grafeno²². Após este procedimento, o PNC encontra-se fixo e próximo a $V_G \sim 0$ V, demonstrando a pouca influência do hBN em relação à dopagem no grafeno.

A Figura 5.4a apresenta a resistência total em função da tensão de porta para contatos não invasivos em $T = 230$ °C e concentração de 20 % de H₂. Na figura, a curva vermelha (preta tracejada) refere-se à medida com apenas Ar (mistura Ar + H₂). Como é

possível observar, não há mudança significativa na resistência, nem na posição do PNC do dispositivo devido às moléculas de H₂. Isso demonstra que o H₂ não interage diretamente com o canal de grafeno, em concordância com trabalhos anteriores^{23,24}.

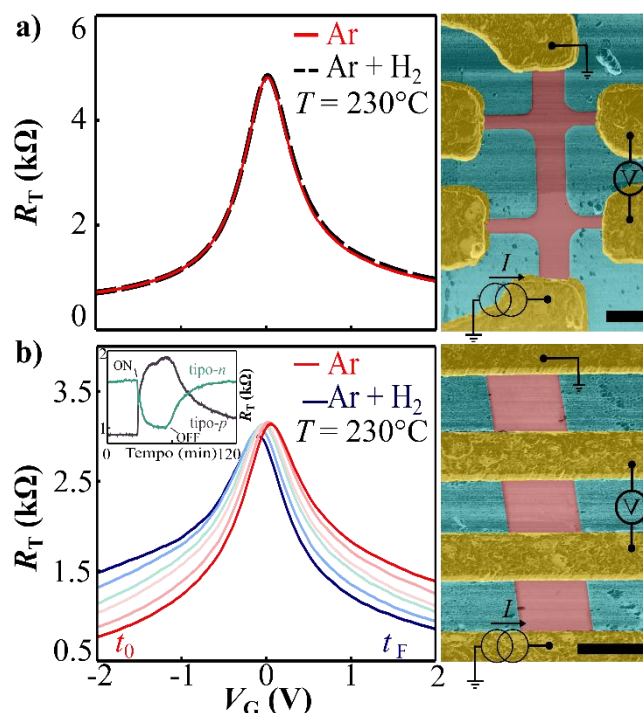


Figura 5.4: a) $R_T \times V_G$ para um dispositivo não invasivo de grafeno/hBN/grafite medidos a $T = 230^\circ\text{C}$. A curva preta tracejada foi obtida após 60 min de exposição à Ar + H₂. b) $R_T \times V_G$ para um dispositivo invasivo de grafeno/hBN/grafite medidos a $T = 230^\circ\text{C}$. O gradiente do vermelho para o azul indica medidas em diferentes tempos de exposição em relação à entrada de H₂ na câmara. t_0 indica a medida apenas com Ar, enquanto t_F representa a medida após 60 min de exposição ao H₂. Destacamos que ambas as medidas contendo hidrogênio foram realizadas com uma concentração de 20%. *Inset* apresenta R_T em função do tempo para um ciclo de apenas Ar (OFF) e Ar + H₂ (ON) na geometria invasiva. As medidas elétricas foram realizadas mantendo a dopagem fixa de potencial de porta $V_G = -1,5$ (1,5) V para os dados em cinza (verde) que se refere a condução por buracos (elétrons). Os painéis da direita são imagens de AFM (*False-color*) dos dispositivos medidos com aplicação de fonte de corrente. Barra de escala é 500 nm.

Contudo, para a geometria invasiva a resistência total do grafeno modifica-se de uma maneira assimétrica durante a exposição à H₂. Como indicado na Figura 5.4b, a resistência do dispositivo diminui para elétrons ($V_G > V_G^{\text{PNC}}$), enquanto aumenta para buracos ($V_G < V_G^{\text{PNC}}$) durante a exposição ao H₂. Além disso, observa-se um deslocamento na posição do PNC ($\sim 0,18\text{V}$) para à esquerda de valores de tensões, indicando uma dopagem tipo-*n* (no *inset* da Figura 5.4b destacamos a modificação

assimétrica na resistência dos dispositivos devido ao H₂). A reversibilidade indica que durante a exposição ao H₂ não há geração de ligações permanentes (hidrogenação) na sua rede hexagonal²⁵. Nossos resultados, portanto, evidenciam que o H₂ modifica consideravelmente a junção *pn* induzida pelos contatos, causando inclusive a inversão na dopagem gerada pelos eletrodos – do tipo-*p* para tipo-*n*. Os painéis da direita mostram imagens de AFM dos dispositivos medidos, onde é possível observar a ausência de contaminantes e defeitos (bolhas, rugas) no grafeno, indicando a boa qualidade das amostras confeccionadas.

Confirmamos a inversão da dopagem através da análise da resistência ímpar R_{odd} (Figura 5.5a). Como os contatos de Cr/Au induzem uma dopagem tipo-*p*, observa-se inicialmente valores maiores de resistência para elétrons do que para buracos. Entretanto, a inversão do R_{odd} indica que os contatos metálicos estão agora exercendo uma dopagem tipo-*n*, de acordo com a dopagem tipo-*n* associada à variação da PNC do grafeno na Figura 5.4b. Porém, essa dopagem deve ser atribuída às modificações eletrostáticas na interface metal-grafeno, e não apenas ao canal de grafeno, pois somente na configuração invasiva observa-se a modulação da resistência e variação do PNC.

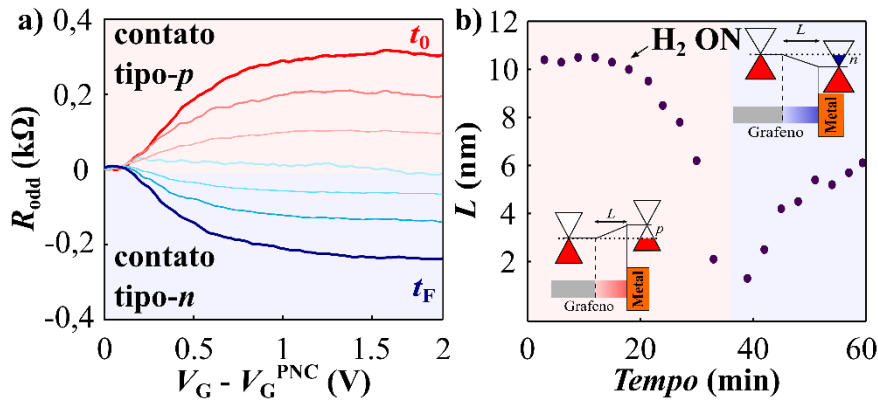


Figura 5.5: a) Medida da R_{odd} x $(V_G - V_G^{\text{PNC}})$ ao longo do tempo de exposição à H₂, evidenciando a inversão da dopagem induzida pelos contatos do tipo-*p* para tipo-*n*. b) L_{max} estimado usando a eq. 2.40 em função do tempo de exposição ao H₂. R_{odd} e L_{max} obtidos das medidas apresentadas na Figura 5.4b. Os insets em (b) ilustram o perfil da junção *pn* antes (esquerda) e depois (direita) da exposição à H₂. Nos insets o grafeno é representado em cinza, enquanto que as regiões em vermelho e azul representam a região afetada pelo potencial de interface junção.

A inversão da dopagem imposta pelo contato discutida acima reflete-se na alteração do comprimento da junção ao longo do tempo. Assim, a Figura 5.5b apresenta

os valores estimados de L em função do tempo de exposição ao H_2 . Na figura, observar-se inicialmente a redução da heterojunção quando se liga o H_2 (ON), seguido pelo seu aumento para o novo comportamento tipo- n gerado pelas moléculas (*insets* da figura). Esse tipo de comportamento demonstra a inversão na dopagem inicial (tipo- p) para agora do tipo- n .

Para o entendimento da modificação da junção pn pelas moléculas de H_2 , devemos primeiramente analisar a interação existente entre o ouro e o grafeno. Átomos de Au mantêm-se a uma distância de separação (equilíbrio, d_{eq}) do grafeno de $0,3 - 0,5 \text{ nm}^{10}$, ligam-se fracamente a este material¹⁶, e geram a dopagem local devido à diferença entre as funções trabalho dos materiais ($W_M = 5.1 \text{ eV}$ e $W_G = 4.5 \text{ eV}$)^{4,10}, conforme discutido na Figura 5.1b. Essas características resultam nos efeitos assimétricos na condução apresentados e discutidos anteriormente.

Já as moléculas de hidrogênio apresentam um raio molecular ($0,15 \text{ nm}$)²³ da ordem da distância de separação entre o Au-grafeno, ou seja, é plausível assumir que algumas destas moléculas devam alocar-se na interface metal-grafeno (ver Figura 5.6). Essa hipótese é possível já que o H_2 não difunde através do ouro, devido ao seu baixo índice de difusão neste material²⁶, tão pouco interage diretamente com um filme deste metal²⁷. Desta maneira, é provável que as moléculas estejam modificando o potencial de interface (ΔV) existente, em decorrência da criação de uma camada de dipolo entre os materiais e/ou modificando a separação de equilíbrio (d_{eq}) entre eles^{10,16,26,28}.

Portanto, nossos resultados mostram que a modificação gerada pelo H_2 na interface metal-grafeno é forte o suficiente para gerar a inversão na dopagem induzida pelo metal (relativa à Figura 5.1b). Essa inversão corrobora com o fato de haver uma dopagem tipo- n induzida pelas moléculas de hidrogênio, que pode ser comprovada através da inversão da R_{odd} na Figura 5.5a. Devemos destacar que a Figura 5.6 ilustra a modificação eletrostática existente entre metal-grafeno (junção pn) devido ao H_2 , porém ela não explica a transferência de carga observada através da mudança do PNC (Figura 5.4b). A alteração do PNC está relacionada a transferência de carga no canal de grafeno, e não na interface metal-grafeno. Acreditamos que a pequena quantidade de carga transferida está relacionada à um rearranjo geral de cargas do sistema durante à exposição ao H_2 .

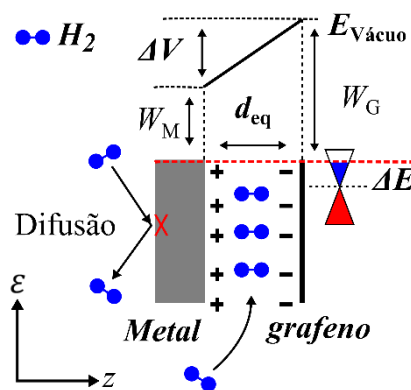


Figura 5.6: Ilustração do diagrama de bandas de energia na interface metal-grafeno durante a exposição ao H_2 . O potencial de interface modificado é indicado através do ΔV , além da distância de equilíbrio d_{eq} prevista¹⁰. As moléculas que não difundem através do eletrodo metálico (X vermelho no metal), aloca-se na entre o metal e o grafeno, e através da formação de uma camada de dipolo modificam a dopagem induzida pelo metal, resultando no rearranjo de cargas que causa a inversão do potencial eletrostático criado, bem como na modificação da junção *pn*.

5.4 – Sensor seletivo de hidrogênio molecular

Na seção anterior demonstramos como a exposição de dispositivos de grafeno confeccionados na configuração invasiva são afetados por moléculas de hidrogênio. No entanto, para investigar se essa modificação se trata de um processo seletivo, realizamos experimentos envolvendo diferentes gases, dentre eles o Hélio, Nitrogênio, Oxigênio e Argônio.

A Figura 5.7a apresenta a variação relativa da resistência do grafeno (ΔR) em relação a medida inicial apenas com Ar para um valor fixo de tensão de porta ($V_G = -1,5$ V) e concentração (20 %) em função do tempo para os diferentes gases (H_2 , He, N_2 e Ar). Ao expor os dispositivos em atmosfera de He, N_2 e Ar não observamos nenhuma variação da resistência, tão pouco na posição do PNC. Porém, a exposição ao H_2 variou significativamente a resistência do dispositivo. Acreditamos que a ausência de modificação da resistência para Ar e N_2 deve-se ao fato de serem gases com raios moleculares maiores que a distância de equilíbrio entre o Au-grafeno, além de serem gases inertes. O He por sua vez, apesar de possuir um raio molecular semelhante ao H_2 ,

podendo então alocar-se na região dos contatos, não é polarizável, e necessita uma energia muito grande (≈ 2 eV) para ser ionizado.

Já nas Figuras 5.7b e 5.7c mostramos que a sensibilidade do sensor é altamente dependente da concentração de H_2 , exibindo uma maior variação para altas concentrações de H_2 (entre 0,1 % e 100 %). Além disso, percebe-se que o tempo de resposta (tempo necessário para atingir 90 % da saturação) também depende da concentração, por exemplo, o tempo de resposta é aproximadamente 7 min para 100 % e aproximadamente 40 min para 0,1 %. Assim, os resultados apresentados indicam que grafeno com contatos invasivos funcionam efetivamente na detecção seletiva de hidrogênio molecular.

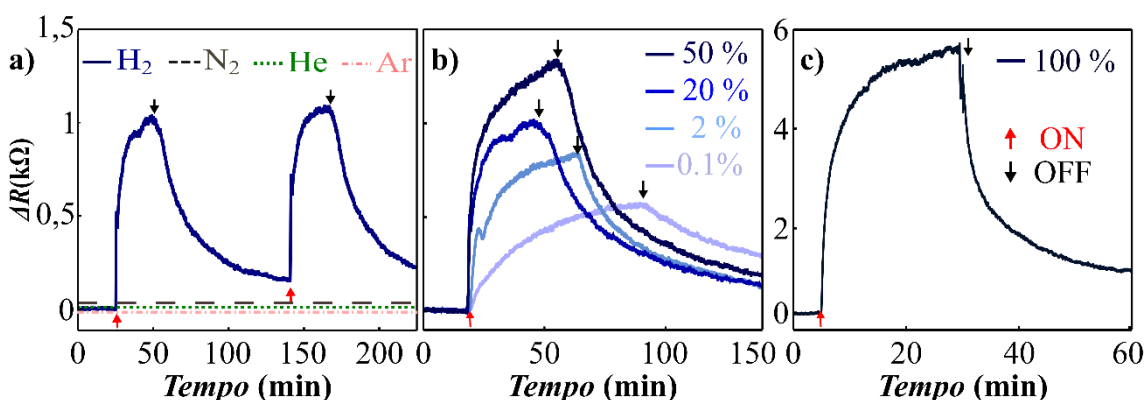


Figura 5.7: a) Variação relativa da resistência do grafeno (ΔR) em função do tempo para diferentes gases (H_2 , He, N_2 e Ar) para uma concentração fixa (20 %) e $T = 230$ °C. b) e c) ΔR x tempo para diferentes concentrações de H_2 . As medidas foram realizadas em uma tensão de porta fixa $V_G = -1,5$ V, dopando o canal de grafeno do tipo- p . No entanto, a mesma dependência é observada quando o grafeno encontra-se dopado tipo- n .

O último gás investigado na tentativa de modulação da interface metal-grafeno foi o Oxigênio, que é um gás mais reativo que os demais. Na análise da medida de R_T x V_G em 230 °C com 10 % de O_2 (curva vermelha tracejada na Figura 5.8a) nota-se um deslocamento no PNC para valores positivos de porta, indicando uma dopagem tipo- p . Além disso, observamos uma alteração na forma da curva, que se pode relacionar com a mobilidade dos portadores de carga, isto é, para buracos ocorre um aumento, enquanto que para elétrons há uma redução na mobilidade eletrônica, conforme observado anteriormente²². Contudo, apesar do O_2 alterar algumas características de condução do dispositivo, não se observa alteração na R_{odd} do dispositivo, como apresentado na Figura

5.8b. Tal resultado evidencia que o O_2 não afeta significativamente a junção pn na interface metal-grafeno, interagindo diretamente na região do canal de grafeno.

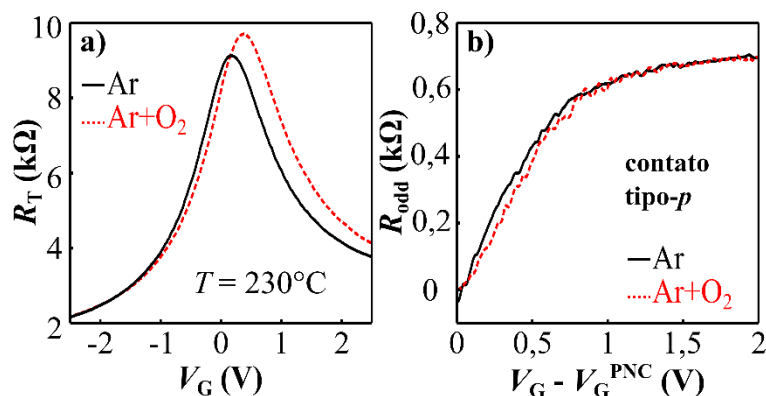


Figura 5.8: a) R_T x V_G para um dispositivo invasivo de grafeno/hBN/grafite medidos a $T = 230$ °C com 10 % de oxigênio. A curva vermelha tracejada foi obtida após 60 min de exposição à $Ar + O_2$. b) Análise da assimetria entre a condução por elétrons e buracos através da resistência ímpar (R_{odd}) em função da tensão de porta para a amostra de grafeno/hBN/grafite.

Conforme apresentado nesse capítulo, nossos resultados indicam que dispositivos de grafeno com contatos invasivos podem ser então utilizados como um método seletivo de detecção de hidrogênio molecular. Destacamos aqui que o processo de sensoriamento é caracterizado pela variação da R_{odd} (junção pn) dos dispositivos de grafeno. Além disso, nossas análises mostram que sensores de H_2 baseados em grafeno podem ser utilizados inclusive em temperatura ambiente, pois a mesma modulação assimétrica e reversível na resistência é observada de temperatura ambiente (25 °C) até 230 °C. Nas Figuras 5.9a-c observa-se que o processo de interação na interface metal-grafeno com o H_2 é termicamente ativado, onde a variação da resistência, dopagem tipo- n e R_{odd} aumentam com a elevação da temperatura de estudo. Este aumento pode ser atribuído ao efeito dinâmico de difusão das moléculas entre a região de contato metal-grafeno.

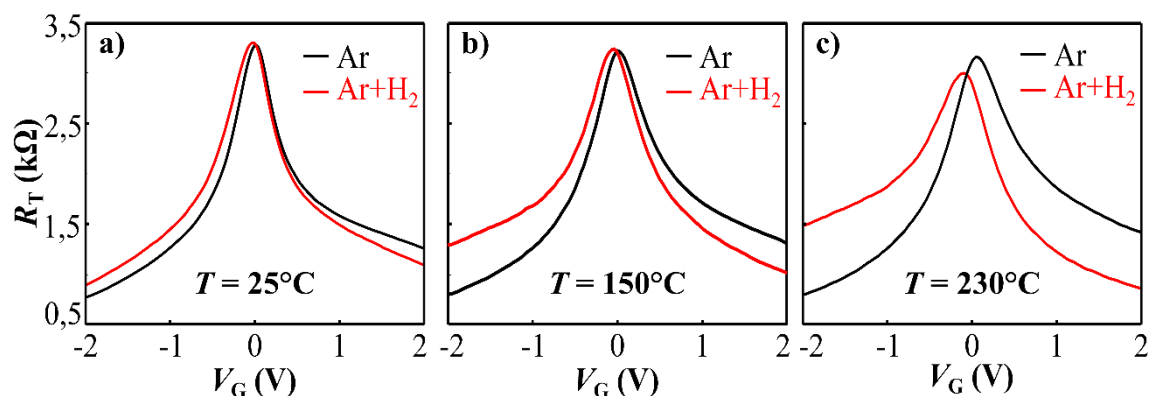


Figura 5.9: Curvas $R_T \times V_G$ para um dispositivo com contatos invasivos medidas em diferentes temperaturas: (a) Temperatura ambiente; (b) 150 °C, e; (c) 230 °C. Curvas pretas indicam medidas apenas com Ar, enquanto que as vermelhas foram realizadas após a estabilização do sistema em Ar + H₂ (20 %).

Por fim, destacamos que experimentos realizados em amostras depositadas diretamente sobre o SiO₂ apresentaram a mesma modulação assimétrica e reversível da resistência. Assim, demonstramos que dispositivos de grafeno com contatos do tipo invasivos podem ser utilizados para a detecção seletiva de hidrogênio molecular independente do substrato.

5.5 – Conclusões Parciais

Neste trabalho, estudamos a influência dos contatos metálicos no transporte eletrônico de dispositivos de grafeno. Verificamos que a formação de heterojunções entre grafeno e o contato elétrico leva ao surgimento de assimetrias na resistência elétrica dos dispositivos para grafeno dopado tipo-*p* ou tipo-*n*. Modelamos esse comportamento assimétrico e estimamos assim parâmetros físicos como o comprimento típico das heterojunções entre grafeno e contatos. Por fim, verificamos que moléculas polarizáveis como H₂ modificam essas heterojunções de forma seletiva e reversível, levando a alterações sistemáticas da condutância.

Referências

- 1 F. Xia, V. Perebeinos, Y. Lin, Y. Wu and P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 179–184.
- 2 T. Mueller, F. Xia, M. Freitag, J. Tsang and P. Avouris, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 1–6.
- 3 E. J. H. Lee, K. Balasubramanian, R. T. Weitz, M. Burghard and K. Kern, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 486–490.
- 4 B. Huard, N. Stander, J. A. Sulpizio and D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 121402(R).
- 5 E. H. Hwang, S. Adam and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 186806.
- 6 D. S. Novikov, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 1–17.
- 7 H. Y. Chiu, V. Perebeinos, Y. M. Lin and P. Avouris, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4634–4639.
- 8 S. M. Song and B. J. Cho, *Carbon Lett.*, 2013, **14**, 162–170.
- 9 T. Low, S. Hong, J. Appenzeller, S. Datta and M. S. Lundstrom, *IEEE Trans. Electron Devices*, 2009, **56**, 1292–1299.
- 10 G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. Van Den Brink and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 4–7.
- 11 N. W. A. N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Brooks Cole, 1976.
- 12 J. Singh, *Electronic and Optoelectronic properties of semiconductor structures*, Cambridge, 2003.
- 13 P. A. Khomyakov, A. A. Starikov, G. Brocks and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 1–6.
- 14 V. V. Cheianov and V. I. Fal’ko, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 1–4.
- 15 P. E. Allain and J. N. Fuchs, *Eur. Phys. J. B*, 2011, **83**, 301–317.
- 16 P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. Van Den Brink and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 1–12.
- 17 V. E. Calado, S. Goswami, G. Nanda, M. Diez, A. R. Akhmerov, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. M. Klapwijk and L. M. K. Vandersypen, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**, 761–764.
- 18 B. Huard, J. A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang and D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 236803.
- 19 R. Nouchi and K. Tanigaki, *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106**, 83107.
- 20 H. Wang, Y. Wu, C. Cong, J. Shang and T. Yu, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7221–7228.
- 21 F. Schedin, a K. Geim, S. V Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 652–655.
- 22 I. Silvestre, E. A. De Morais, A. O. Melo, L. C. Campos, A. M. B. Goncalves, A. R. Cadore, A. S. Ferlauto, H. Chacham, M. S. C. Mazzoni and R. G. Lacerda, *ACS Nano*, 2013, **7**, 6597–6604.
- 23 D. Henwood and J. D. Carey, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 245413.
- 24 J. Katoch, J. H. Chen, R. Tsuchikawa, C. W. Smith, E. R. Mucciolo and M. Ishigami, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **82**, 3–6.
- 25 D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Sci.*, 2009, **323**, 610–613.
- 26 T. W. Kohl, Claus-Dieter, *Gas Sensing Fundamentals*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Springer S., 2014, vol. 15.
- 27 L. Barrio, P. Liu, J. A. Rodríguez, J. M. Campos-Martín and J. L. G. Fierro, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 12–16.
- 28 F. Šrobár and O. Procházková, in *The 8th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems*, 2010, pp. 275–278.

Capítulo 6

Considerações Finais

Considerações Finais

Neste trabalho, apresentamos a fabricação de heteroestruturas formadas a partir de materiais bidimensionais com a finalidade de estudar suas propriedades elétricas e visando aplicações tecnológicas em transistores e sensores de gases. Os resultados mostraram que é possível integrar heteroestruturas de grafeno/hBN em condições de temperaturas similares às encontradas em sistemas comerciais, tais como em equipamentos eletrônicos e dispositivos digitais.

Os estudos de transporte elétrico realizados em função da temperatura (de 4 K até 500 K) apresentou um comportamento anômalo da resistência do grafeno para $T > 375$ K, comprometendo a aplicação comercial de transistores FET de grafeno/hBN. Identificamos que esse comportamento deve-se ao aprisionamento de cargas na interface hBN-SiO₂, impactando no surgimento de histereses na curva típica de $R \times V_G$ dos transistores, e impedindo a análise das propriedades do grafeno. Contudo, apresentamos uma alternativa na construção dos dispositivos que permitiu a eliminação do fenômeno histerético, e o resgate das características intrínsecas do grafeno.

Na segunda parte dessa tese, apresentamos um estudo com aplicação direta em sensores seletivos. Nessa etapa, investigamos a manipulação das propriedades eletrônicas dos dispositivos de grafeno devido à interação com hidrogênio molecular. Nesse estudo discutimos e modulamos a influência dos contatos metálicos na geração das junções *pn* nos transistores de grafeno, que se trata da principal fonte causadora das assimetrias na condução ambipolar desses dispositivos. A partir dessa confirmação, mostramos que as heterojunções criadas na interface entre o grafeno e os contatos podem ser moduladas seletivamente e reversivelmente via H₂.

Destacamos também que durante este trabalho de doutorado realizamos um segundo estudo em sensores de gases, que não está descrito nesta tese. Nesse trabalho investigamos a influência da distância de separação entre o grafeno e o substrato para sensoriamento de amônia (NH₃). Para tal, fabricamos dispositivos de grafeno em três substratos diferentes (SiO₂, hBN e talco) que possuem distâncias de separação distintas, e observamos que a quantidade de carga transferida entre NH₃ e o grafeno, o tempo de resposta e de recuperação dependem da temperatura de análise, da concentração de NH₃, porém, dependem principalmente da distância entre o grafeno e o substrato. Dispositivos de grafeno/hBN, que apresentam a menor distância de separação (0,3 nm),

são os sensores mais rápidos e com maior variação da resistência elétrica. Os dispositivos de grafeno/SiO₂ por sua vez, que possuem a maior distância de separação (0,9 nm), apresentam maior transferência de carga (tipo-*n*) entre o NH₃ e o grafeno. Pela análise dos resultados obtidos estimamos que a interação entre a amônia e o grafeno possui dois processos básicos de adsorção: i) relacionado a superfície superior do grafeno, e ii) relacionado a superfície inferior do grafeno, próximo ao substrato. Desta forma, nossos resultados evidenciam que a escolha do substrato utilizado para a confecção dos dispositivos de grafeno é um fator essencial para confecção de novos sensores.

Transferência à seco de materiais 2D

O método de transferência aqui apresentado foi aprendido e executado durante o período do estágio sanduíche no Laboratório do professor Andrea F Young, na Universidade da Califórnia, Santa Bárbara (UCSB). Esse processo denomina-se a seco pois os materiais 2D que formarão as heteroestruturas não entram em contato com solventes químicos (acetona e isopropílico) em nenhum momento. Esse é o ponto diferencial do método apresentado no capítulo 3, e que foi utilizado na confecção de todas as amostras para essa tese.

Podemos dividir o processo de fabricação dos dispositivos de grafeno em 5 etapas: preparação das membranas transparentes; obtenção dos flocos 2D de interesse (grafeno, BN e grafite); transferência a seco; tratamento térmico de limpeza; litografia eletrônica e plasma. Cada etapa será apresentada em detalhes a seguir.

Preparação das Membranas Transparentes

Para a confecção das membranas transparentes são necessários os seguintes materiais e equipamentos:

- 1) Lâmina de microscópio
- 2) Fita durex transparente “limpa”
- 3) Filme de PDMS de aproximadamente 2-3 mm de espessura
- 4) Furador de papel com um diâmetro de aproximadamente 5 mm
- 5) Caneta cortante para o PDMS, 1,5 mm de diâmetro
- 6) Waffers de 1x1 cm de SÍLÍCIO SEM ÓXIDO, para deposição do PPC (*polypropylene carbonate*).
- 7) Chapa quente
- 8) *Spinner*

O PPC (*polypropylene carbonate*) é um polímero sólido que deve ser dissolvido em solução líquida (*Anisole*), seguindo os próximos passos:

- 22 mL de *Anisole* + 3 g PPC

- colocar a solução na chapa quente com o agitador magnético (aproximadamente 200 rpm) por 6 h à 50-60 °C

Iniciamos a preparação da membrana transparente com a deposição do filme de PPC sobre o substrato de Silício sem óxido. Para isso, com a amostra já no *spinner*, pingamos o material (PPC) na superfície do substrato de Si, e ligamos o *spinner* até 4000 rpm por 30 segundos. Após esse processo, aquecemos a amostra em 90 °C por 2 min na chapa quente. Nessa receita espera-se uma espessura de aproximadamente 700 nm. Destacamos aqui, que será esse filme que irá “pescar” os materiais dos substratos, por isso a superfície do filme deverá ficar homogênea e limpa.

Para o próximo passo, faremos uso dos materiais de 1-5 indicado anteriormente.

- Iniciamos pegando a caneta cortante e fazendo um furo no filme de PDMS. O material preso na caneta será posicionado e liberado na superfície da lâmina de microscópio, em uma das extremidades, como mostra a Figura A1a.

- Cobrimos o PDMS e a extremidade da lâmina com a fita adesiva transparente, como mostra a Figura A1b. Apertar as extremidades da fita sobre a lâmina, de modo a garantir que o rolinho de PDMS mantenha-se firme e em pé.

- Em outro pedaço de fita adesiva, faz-se um furo no centro dela, usando o furador de papel, e posiciona-se o centro do furo no centro do silício com a camada de PPC, como mostra a Figura A1c. Passar a pinça na região de contato entre a fita e o PPC para garantir a aderência, cuidando para não danificar a região central do filme. Remover lentamente a fita do substrato, tomando cuidado para não rasgar o filme de PPC. Uma dica é dar um pequeno risco na borda do PPC por onde pretende iniciar o a remoção da fita. Isso ajuda o desprendimento do mesmo da superfície do Si.

- A fita com o filme de PPC deve ser então posicionada de forma que a região mais “lisa” do filme de PPC (no buraco) fique na superfície do PDMS que se encontra na lâmina de microscópio, coberto pela primeira fita. Apertar as extremidades de fita na lâmina, de modo a garantir o contato do filme em toda a região do PDMS.

- Cortar o excesso de fita nas laterais da lâmina e aquecer a lâmina contendo o PDMS e o filme de PPC na chapa quente por 1-2 min à 90 °C.

- Checar no microscópio óptico se a superfície do PPC não se encontra rasgada, com bolhas, ou com algum outro tipo de problema. Caso tenha algumas pequenas bolhas, tentar aquecer novamente. Se o problema persistir, deve-se avaliar o caso, e talvez repetir todo o processo.

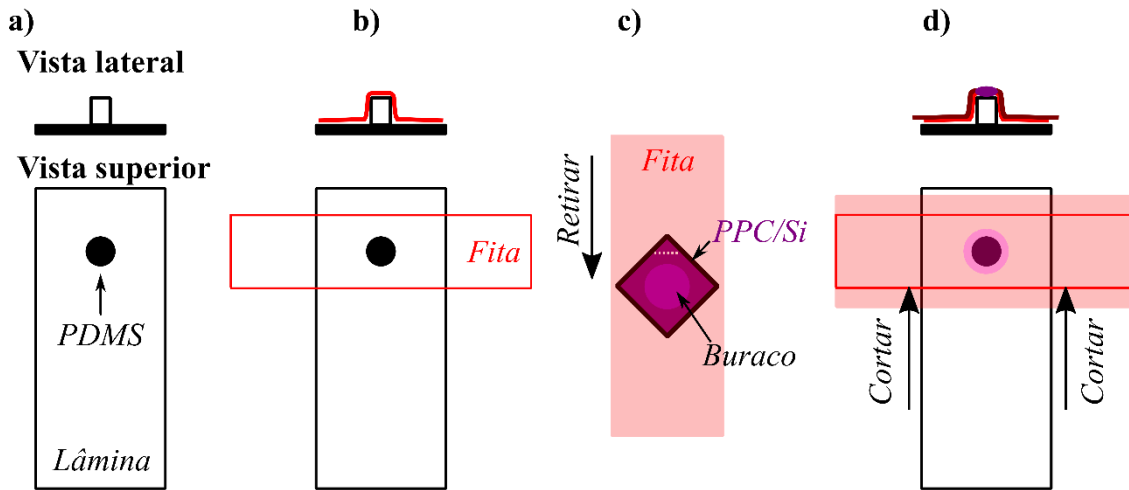


Figura A1: Esquema ilustrativo da preparação das membranas transparentes. a) Deposição do PDMS na lâmina de microscópio; b) Deposição de fita adesiva para fixar o PDMS; c) Fita adesiva com buraco na região central, alinhado na região do substrato de Si com filme de PPC depositado na superfície.

Obtenção dos Flocos de interesse

A esfoliação mecânica usando a fita adesiva e o mapeamento das amostras é feita usando o mesmo método descrito no capítulo 3. Em cada substrato de SiO_2/Si deverá ser esfoliado os materiais de interesse, por exemplo, grafeno, grafite, MoS_2 e hBN.

Transferência a Seco

O processo de transferência foi realizado utilizando o sistema ilustrado na Figura A2. Iniciamos o processo pelo posicionamento da amostra contendo hBN/ SiO_2/Si na base e da membrana transparente no apoio com micromanipuladores com movimentos nos eixos x, y, z e em um ângulo θ no plano x-y. Através de um microscópio óptico identificamos flocos de hBN com espessuras entre 50 e 70 nm que serão apanhados pelo PPC. É aconselhado usar hBN dessa espessura, pois eles são mais rígidos, evitando assim rachaduras e dobras. Destacamos que o hBN que ficará em contato com o PPC deverá ser maior que todos demais materiais que irão ser capturados na sequência.

- Em seguida aquecemos a base contendo o substrato de SiO_2/Si com o material de interesse à 40 °C, e aproximamos lentamente a membrana contendo o PPC até tocar uma pequena região do filme.

- Após encontrar a região de contato, aproxima-la do material a ser capturado, lembrando de alinhar o material da maneira que julgar mais apropriado para as demais capturas.
- Aproximar novamente e lentamente a membrana, lembrando de não atingir o material a ser capturado (Figura A2b-c e A2g).
- Aquecer a base lentamente, em intervalos de 0,5 – 1°C (Figura A2d-e e A2h), e esperar até o PPC englobar o material por completo (Figura A2i).
- Voltar a temperatura para 40 °C, esperando esfriar completamente.
- Iniciar o processo de subida da membrana, movendo lentamente o eixo Z (Figura A2f).
- Após ter capturado o material de interesse, aquecer a lâmina do microscópio (contendo o filme de PPC e o material capturado) na chapa quente em 90 °C por 2-3 min.

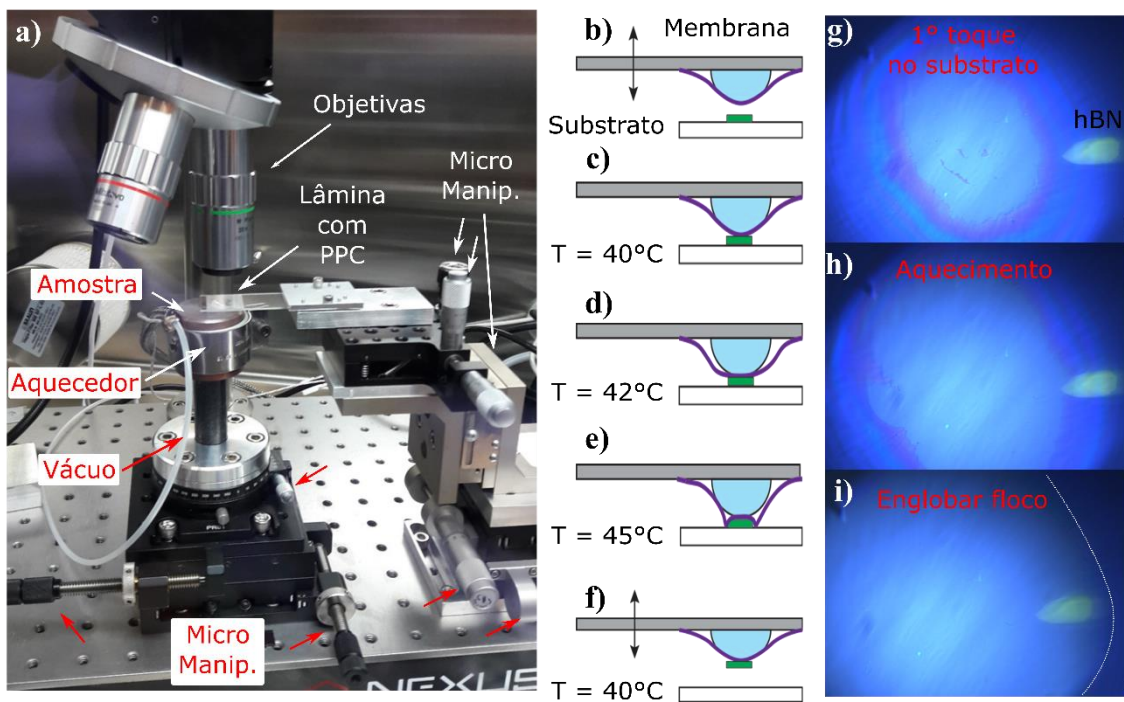


Figura A2: a) Fotografia do sistema de transferência utilizado, destacando as partes do aparato experimental: Objetivas, base da amostra, aquecedor da base, tubo de vácuo, lâmina de microscópio contendo o filme de PPC e os micromanipuladores. b) Ilustração da lâmina de microscópio com os materiais (ver Figura A1) sendo aproximada do substrato com o material 2D. c) Aproximação do filme de PPC até tocar o substrato de SiO₂ (g). d) - e) Aquecimento da base da amostra e aumento da região de contato do filme de PPC no substrato (h), até atingir o material de interesse (i). f) Resfriamento da base da amostra para 40 °C, seguido pela subida em Z da lâmina de microscópio.

Os demais materiais que serão capturados deverão seguir o mesmo procedimento descrito acima. No entanto, deve-se alinhar o hBN capturado pelo filme de PPC com os materiais 2D. O procedimento anteriormente descrito poderá ser repetido de acordo com o número de materiais (camadas) ou tipo de dispositivos que se queira criar, alinhando sempre pelo primeiro hBN capturado, bem como com os demais materiais (grafeno e contatos de grafite) e assim por diante.

Após feito a captura de todos os materiais de interesse, e com os mesmos ainda no filme de PPC, devemos transferir o empilhamento para o substrato final. Para tal, pode-se usar um chip contendo contatos externos previamente definidos por litografia óptica, revelação e metalização e marcas internas para posterior alinhamento durante a litografia eletrônica. A transferência ocorre pelo posicionamento do chip na base do sistema de transferência e da lâmina no apoio com os micromanipuladores. Aproximamos o filme de PPC com o empilhamento, e alinhamos na região com marcas. Encostamos lentamente o PPC no chip, e aquecemos a amostra até 80 °C. Durante o processo de aquecimento podemos mover lentamente o eixo Z para cima e para baixo para diminuir a existência de eventuais bolhas capturadas. Posteriormente, aquecemos a base até 130°C, esperando por 1-2 min, para começar a subir o Z lentamente. Subir o Z até todo filme de PPC se desprender da superfície do chip. Após esse processo, o resíduo de PPC deverá ser removido via tratamento térmico de limpeza.

Tratamento Térmico de Limpeza

Após ter sido realizada a transferência final para o substrato de interesse, a amostra contendo o PPC derretido sobre os materiais empilhados deverá ser limpa em um tratamento térmico e em vácuo. Devemos destacar que não é necessário limpar as amostras em acetona e isopropílico. No entanto, mesmo utilizando os solventes, a amostra de interesse estará encapsulada por hBN, desta forma estará protegida do contato direto com ambos os líquidos.

O tratamento térmico consiste em aquecer a amostra em um forno tubular em vácuo $\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr, por 3 h em 375 °C, deixando esfriar naturalmente. Após esse processo a amostra estará pronta para a definição da região para os contatos elétricos.

Litografia Eletrônica e Plasma

Com a amostra limpa de resíduos de PPC, a mesma é levada ao microscópio óptico para identificar as regiões livres de imperfeições, tais como: rugas, bolhas ou impurezas. Em alguns casos, é possível realizar AFM na região de interesse. O processo a seco permite a obtenção de regiões ($> 200 \mu\text{m}^2$) completamente livres de defeitos.

Na região de interesse, é então possível definir os contatos elétricos usando a litografia eletrônica. No entanto, como as amostras encontram-se encapsuladas, os contatos são normalmente do tipo contatos laterais, isto é, o metal depositado ficará em contato com a lateral do grafeno (ver figura A3), e não na sua superfície. Para realização desse tipo de contato, é necessário realizar um processo de corrosão do hBN superior. A corrosão anisotrópica do hBN é realizada utilizando a seguinte receita:

- $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ de CHF_3
- $9 \text{ cm}^3/\text{min}$ de O_2
- 100 W de potência
- $0,5 \text{ Pa}$ de pressão na câmara

Após a etapa de definição dos contatos e corrosão do hBN/grafeno a amostra segue para o processo de metalização e *lift-off*. Esse processo é idêntico ao rescrito no capítulo 3.

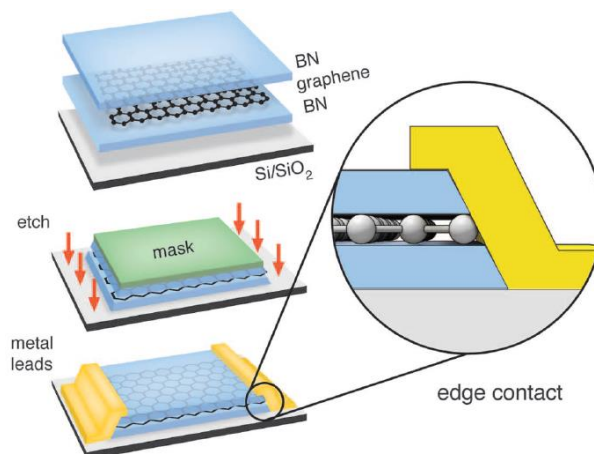


Figura A3: Ilustração do processo de confecção de contatos laterais nas amostras encapsuladas entre dois hBN obtidas pelo método descrito acima. Figura adaptada de [1].

Caso seja necessário remover excesso de grafeno ou grafite da região de interesse, é necessário realizar outra litografia definindo a região a ser eliminada pelo plasma. Nesse processo de corrosão, recomenda-se aumentar a pressão da câmara para $5,5 \text{ Pa}$, mantendo

os demais parâmetros fixos. No final dessa etapa restará apenas a região de grafeno encapsulada entre os dois hBN e com contatos laterais, conforme apresentado na Figura A4.

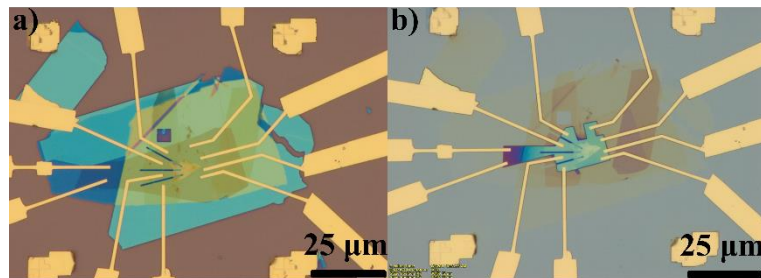


Figura A4: Imagem óptica de um dispositivo de grafeno e NbSe₂ encapsulado entre hBN, e com um grafite de *back-gate*, antes (a) e depois (b) da corrosão por plasma e definição da geometria final.

Referências:

- [1] L. Wang, I. Meric, P.Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L.M. Campos, D.A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K.L. Shepard, C.R. Dean, One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material, *Science* (80) 342 (2013) 614–617.