

**IGOR DE SOUZA LANA ANTONIAZZI**

**GRAFENO EPITAXIAL SOBRE SIC(0001):  
CRESCIMENTO, INTERCALAÇÃO E EFEITOS DE  
INTERFACE**

**BELO HORIZONTE – MINAS GERAIS**

**Agosto, 2016**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**GRAFENO EPITAXIAL SOBRE SIC(0001):  
CRESCIMENTO, INTERCALAÇÃO E EFEITOS DE  
INTERFACE**

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

**IGOR DE SOUZA LANA ANTONIAZZI**

**Orientador:**

**PROF.DR. Myriano Henriques de Oliveira Junior**

**BELO HORIZONTE – MINAS GERAIS**

**Agosto, 2016**

*"Eu não creio que exista algo mais emocionante para coração humano do que a emoção sentida pelo inventor quando ele vê alguma criação da mente se tornando algo de sucesso. Essas emoções fazem o homem esquecer comida, sono, amigos, amor, tudo."*

*Nikola Tesla*

# AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Corina, por me proporcionar condições para que eu tivesse um estudo de qualidade, pelo amor incondicional, apoio, e incentivo à descoberta e experimentação da ciência desde cedo. À minha prima Betânia pelo exemplo e incentivo ao meu desenvolvimento acadêmico.

Ao meu Orientador, Myriano, pela oportunidade, atenção, amizade e ajuda na superação de todas as dificuldades encontradas no decorrer deste trabalho. Agradeço muito pela incrível experiência proporcionada durante este tempo.

Um agradecimento muito especial para Sérgio Oliveira, por todo o conhecimento compartilhado, boa vontade, conversas e apoio aos ajustes técnicos provisórios feitos por Myriano e eu. Aos ensinamentos, treinamentos e palavras de carinho do Pádua. Ao Tiago, Sr. João, Rubens e todos da oficina.

Ao Grasiano, Edrian e Thales pelos ensinamentos no AFM e ao Prof. Bernardo por ceder o laboratório para realização das medidas.

À Ingrid, Alisson pelas incontáveis técnicas ensinadas, em especial por toda ajuda durante a fabricação-aplicação do gel iônico, pela confecção da máscara utilizada nos nossos dispositivos e ajuda nas medidas de caracterização eletrônica.

Ao Prof. Rogério Paniago e Thaís Chagas Peixoto Silva, por toda ajuda na realização das medidas de STM-STS

Ao Eliel, por todas as medidas Raman e discussões. Ao Prof. Marcos Pimenta por ceder o laboratório para realização das medidas.

Ao pessoal do grupo de grafeno do *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*, em especial ao Dr. J. Marcelo J. Lopes, chefe do grupo, pelas amostras de grafeno epitaxial de alta-qualidade cedidas para a realização deste trabalho.

Aos Professores Rodrigo Gribel e Leonardo Campos pela oportunidade oferecida e ensinamentos.

A todos do laboratório de nanomaterias por proporcionar este amissível e agradável ambiente de trabalho

Aos órgãos financiadores, CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro. Ao Departamento de Física da UFMG pelo espaço e infraestrutura cedidos para a realização do trabalho.

A todo o pessoal da Pós-graduação da Física da UFMG.

# SUMÁRIO

<b>Resumo</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 2: Grafeno</b> .....	<b>6</b>
2.1 Carbono.....	6
2.2 Grafeno.....	8
2.3 Métodos de fabricação .....	13
Referências.....	18
<b>Capítulo 3: Grafeno epitaxial sobre SiC(0001)</b> .....	<b>20</b>
3.1 Carbetto de Silício.....	20
3.2 Hydrogen-etching.....	22
3.3 Grafeno epitaxial sobre o Carbetto de Silício .....	24
3.4 Intercalação da buffer layer.....	26
Referências.....	29
<b>Capítulo 4: Técnicas de caracterização</b> .....	<b>32</b>
4.1 Microscopia de força atômica .....	32
4.2 Microscopia de tunelamento .....	35
4.3 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	38
4.4 Caracterização eletrônica .....	41
Referências.....	43
<b>Capítulo 5: Preparação de amostras</b> .....	<b>44</b>
5.1 Instrumentação do forno .....	44
5.2 Limpeza dos substratos .....	46
5.3 Tratamento da superfície dos substratos .....	48
5.4 Crescimento de grafeno epitaxial.....	50
5.5 Processo de intercalação .....	53
5.6 Fabricação de dispositivos .....	54
5.7 Gate eletroquímico.....	57
Referências.....	60
<b>Capítulo 6: Resultados e discussões</b> .....	<b>62</b>
6.1 Caracterização das amostras de monocamada de grafeno .....	62
6.2 Propriedades eletrônicas de bicamadas de grafeno obtidas pelo processo de intercalação.....	70
Referências.....	89
<b>Capítulo 7: conclusões e perspectivas</b> .....	<b>93</b>

## RESUMO

Neste trabalho investigamos os efeitos da interface grafeno-substrato em amostras de bicamada de grafeno com empilhamento AB sobre carbeto de silício (SiC). As bicamadas foram obtidas pela intercalação com hidrogênio e com oxigênio entre a *buffer-layer* e a superfície SiC(0001). A primeira etapa deste trabalho consistiu na fabricação de um sistema de crescimento de grafeno epitaxial pela decomposição térmica controlada do SiC. O sistema é capaz de operar a temperaturas até 1800 °C com atmosfera de crescimento controlada, podendo variar entre  $1 \times 10^{-5}$  mbar e 1 bar de pressão, além de possibilitar um controle do fluxo de entrada e saída de gases. Em uma etapa subsequente foram realizadas caracterizações estruturais das amostras de monocamada de grafeno desenvolvidas neste sistema. Após a intercalação, informações sobre a qualidade estrutural das bicamadas de grafeno foram obtidas por medidas de espalhamento Raman e imagens de STM (Microscopia de tunelamento), que indicam que amostras intercaladas com H têm melhor qualidade estrutural que as intercaladas com O. Como as bicamadas obtidas por intercalação são altamente dopadas, foram desenvolvidos dispositivos com *top-gate* eletroquímico que nos possibilitaram realizar medidas elétricas próximo ao ponto de neutralidade das amostras. Entretanto, estruturas tipo *gap* tenham sido observadas por espectroscopia de tunelamento, os resultados não foram confirmados pelas medidas de caracterização elétrica.

## ABSTRACT

In this work we investigate the influence of the graphene-substrate interface on the electronic properties of quasi-free-standing (QFS) bilayer graphene grown on silicon carbide (SiC). The QFS bilayers were developed by intercalating hydrogen and oxygen atoms between the buffer-layer and the SiC interface. In the first part of the work we have constructed a system dedicated to the growth of epitaxial graphene by decomposition of the SiC surface. The system is composed of a quartz tube chamber, which operates in the range of  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^3$  mbar, and contains a resistive heating unit. It works at high temperatures, reaching up to 1800 °C, and allows a precise control of the growth atmosphere composition and gas flow. After the structural characterization of the monolayer graphene samples prepared using this homemade system, samples were intercalated using hydrogen and oxygen. Structural quality of the QFS bilayers were investigated by Raman scattering spectroscopy and scanning tunneling microscopy, which revealed that oxygen intercalated samples offer lower structural quality compared to the H intercalated ones. Due to the intrinsic high doping level of the QFS bilayers, it was necessary to develop a device that could lead to a high carriers density, allowing us to perform electrical measurements near to the graphene neutrality point. Thus, instead of using solid top gate dielectric, we prepared an electrochemical top gate using an ion gel. However, even though gap-like structures could be observed in the STS spectra, this result could not be confirmed by electrical measurements.

# Capítulo 1

## Introdução

O grafeno é um material bidimensional, composto puramente por átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal com apenas um átomo de espessura. Por apresentar propriedades físicas únicas, tais como, altíssima resistência mecânica ( $\sim 0,5$  TPa), alta elasticidade ( $\sim 2,5$  N/m), alta mobilidade de portadores ( $\sim 15,000$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), transporte balístico, transparência ( $\sim 2\%$  absorção de luz) e alta condutividade térmica [1–5], tem despertado grande interesse nas áreas científicas e tecnológicas.

A pesquisa sobre este material ganhou grande visibilidade após 2004, quando Novoselov *et al.* [6] conseguiram isolá-lo pela primeira vez. O grafeno possui uma estrutura de bandas única, fazendo deste um semicondutor de *gap* zero, ou seja, a banda de condução e valência se tocam em um único ponto (ponto de Dirac). Para energias próximas ao ponto de Dirac a dispersão energética é linear e seus elétrons se comportam como partículas relativísticas (sem massa) e velocidade de Fermi  $v_F \sim 10^6$  m/s [7]. Apesar de suas propriedades físicas singulares, a ausência de *gap* de energia impõe algumas dificuldades na implementação de uma tecnologia baseada neste material, como no caso de dispositivos de chaveamento. Neste contexto, a bicamada de grafeno com empilhamento AB é especialmente interessante por possuir algumas propriedades mais promissoras do que o grafeno, como uma estrutura eletrônica que possibilita a abertura de um *gap* de energia de forma controlada [8–10].

Dos muitos métodos existentes para a obtenção de grafeno, a decomposição térmica do Carbetto de Silício (SiC) hexagonal, principalmente da face (0001), tem se revelado altamente promissora. Fato que se justifica por ser uma técnica capaz de produzir uma monocamada de grafeno (grafeno epitaxial) de alta qualidade estrutural em grandes áreas [11] diretamente sobre um substrato isolante e compatível com a produção de dispositivos. Apesar de sua alta qualidade, a monocamada de grafeno sobre SiC possui suas propriedades eletrônicas degradadas devido a uma forte interação com o substrato. Esta interação é mediada por uma camada de interface, a *buffer layer* (BL). Uma maneira de reduzir esta interação e, simultaneamente, obter uma bicamada de grafeno é intercalando outros elementos químicos, tais como H, O, Si, Ge e Au [12–17], entre a BL e o SiC. O processo consiste em introduzir um desses



elementos na interface BL/SiC, de forma que as ligações químicas que ligam a BL ao SiC sejam quebradas e o elemento usado na intercalação passive completamente a superfície do SiC. Consequentemente, a BL se transforma em uma monocamada de grafeno, então, o processo de intercalação converte uma amostra de monocamada de grafeno em uma bicamada de grafeno, que é dita *quasi-free-standing* e possui empilhamento AB.

Neste trabalho investigamos a influência de diferentes elementos de intercalação sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de bicamadas de grafeno (BLG) AB crescidos sobre SiC(0001). Investigamos dois tipos distintos de interface grafeno/substrato. Uma delas consiste na superfície do SiC passivada com H<sub>2</sub>, e a outra com um O<sub>2</sub> (sinérgico com H<sub>2</sub>O) que forma um óxido entre o SiC/grafeno. Os estudos das propriedades eletrônicas das BLG obtidas através da intercalação por H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> foram motivados pelo fato destas possuírem uma alta dopagem assimétrica entre as camadas, resultando, assim, em uma quebra de simetria de inversão [12,18] o que deve resultar na abertura de *gap* entre as bandas de valência e condução sem a necessidade da aplicação de um campo elétrico externo.

Para o crescimento de grafeno epitaxial (MLG) sobre o SiC, na primeira etapa deste trabalho foi projetado e construído um sistema de aquecimento rápido para a decomposição térmica do SiC. Em resumo este sistema é composto por peças de grafite que são aquecidas através de uma fonte de corrente direta (aquecimento resistivo), este circuito montado pelas peças de grafite está no interior de uma câmara de quartzo onde se pode controlar a mistura e pressão dos gases utilizados durante os processos de crescimento do grafeno.

A partir desse sistema de aquecimento rápido pôde-se obter amostras de MLG, as quais foram crescidas sobre substratos de 4H-SiC na face SiC(0001). Sobre estas amostras estudou-se a qualidade estrutural do grafeno a fim de se confirmar o bom funcionamento do sistema. Estas características foram estudadas através de técnicas de microscopia por sonda (AFM, STM) e espectroscopia de espalhamento Raman. Em uma terceira etapa, realizamos a intercalação de MLG com O<sub>2</sub> para a obtenção de BLG *quasi-free-standing* e iniciamos as investigações sobre suas propriedades estruturais e eletrônicas, para tal estudo, além de técnicas de microscopia e espectroscopia foi confeccionado também um dispositivo dotado de um *top-gate* eletroquímico, feito a partir de um gel iônico, isso porque a BLG sobre SiC apresenta uma alta dopagem ( $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  tipo-p) [12,18] e o gel iônico é capaz de induzir uma alta densidade de cargas (maior do que os dielétricos sólidos) [19] sobre a bicamada, possibilitando a realização de medidas elétricas próximo ao ponto de neutralidade (ponto de Dirac) da BLG. Parte do

## ***Capítulo 1 - Introdução***

---

trabalho foi realizada a partir de amostras fornecidas por nossos colaboradores do grupo de grafeno do *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*, da Alemanha.

## REFERÊNCIAS

- [1] R.R. Nair, P. Blake, a. N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, a. K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science* (80-. ). 320 (2008) 1308.
- [2] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A. a. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 151911-1 to 151911-3.
- [3] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Sci. Mag.* 321 (2008) 385–388.
- [4] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351–355.
- [5] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 491–495.
- [6] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Sci. Mag.* 306 (2004) 666–669.
- [7] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 2127–2150.
- [8] E. V. Castro, K.S. Novoselov, S. V. Morozov, N.M.R. Peres, J.M.B.L. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A.K. Geim, A.H.C. Neto, J.M.B.L. Santos, J. Nilsson, A.K. Geim, A.H.C. Neto, Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 216802-1 to 216802-4.
- [9] Y. Zhang, T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M.C. Martin, A. Zettl, M.F. Crommie, Y.R. Shen, F. Wang, Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene, *Nature.* 459 (2009) 820–823.
- [10] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene, *Sci. Mag.* 313 (2006) 951–954.
- [11] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S. a Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat. Mater.* 8 (2009) 203–207.
- [12] M.H. Oliveira, T. Schumann, F. Fromm, R. Koch, M. Ostler, M. Ramsteiner, T.

- Seyller, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on SiC(0 0 0 1) by oxygen intercalation upon annealing in air, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 83–89.
- [13] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, a. a. Zakharov, U. Starke, Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 246804-1 to 246804-4.
- [14] I. Gierz, T. Suzuki, R.T. Weitz, D.S. Lee, B. Krauss, C. Riedl, U. Starke, H. Höchst, J.H. Smet, C.R. Ast, K. Kern, Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 235408-1 to 235408-6.
- [15] C. Xia, S. Watcharinyanon, A.A. Zakharov, R. Yakimova, L. Hultman, L.I. Johansson, C. Virojanadara, Si intercalation/deintercalation of graphene on 6H-SiC(0001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85 (2012) 045418-1 to 045418-7.
- [16] K. V. Emtsev, A.A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti, U. Starke, Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 125423-1 to 125423-6.
- [17] M. Ostler, R.J. Koch, F. Speck, F. Fromm, H. Vita, M. Hundhausen, K. Horn, T. Seyller, Decoupling the Graphene Buffer Layer from SiC(0001) via Interface Oxidation, *Mater. Sci. Forum.* 717–720 (2012) 649–652.
- [18] S. Mammadov, J. Ristein, R.J. Koch, M. Ostler, C. Roidel, M. Wanke, R. Vasiliauskas, R. Yakimova, T. Seyller, Polarization doping of graphene on silicon carbide, *2D Mater.* 1 (2014) 1–10.
- [19] J. Liu, Q. Qian, Y. Zou, G. Li, Y. Jin, K. Jiang, S. Fan, Q. Li, Enhanced performance of graphene transistor with ion-gel top gate, *Carbon N. Y.* 68 (2014) 480–486.

# Capítulo 2

## Grafeno

### 2.1 CARBONO

Através do desenvolvimento tecnológico, o uso de aparelhos eletrônicos revolucionou o modo de vida da sociedade. A implementação de novos dispositivos eletrônicos que sejam capazes de desempenhar mais tarefas e com mais eficiência se faz cada vez mais necessária. Atualmente, o material básico para a fabricação de tais dispositivos eletrônicos é o silício, entretanto devido às limitações deste material em circuitos muito pequenos, como o aquecimento excessivo e possível perda de dados, da origem à busca por novos materiais potencialmente capazes de serem aplicados no desenvolvimento de novas tecnologias. Um material que tem despertado grande interesse dos pesquisadores para o desenvolvimento de uma nova era de dispositivos eletrônicos é o grafeno. Este possui características únicas como flexibilidade, resistência mecânica, alta condução térmico-elétrica transparência e estabilidade química, entre outras [1 – 5].

O grafeno é composto unicamente por átomos de carbono, que é um elemento químico não metal listado no topo da quarta coluna da tabela periódica possuindo, assim, 6 elétrons. Pela distribuição de Linus Pauling, o carbono possui 2 elétrons de caroço na camada K, e 4 elétrons na camada L, elétrons de valência, que são mais fracamente ligados ao núcleo atômico. Pela sua distribuição eletrônica, no estado fundamental, o átomo de carbono possui apenas dois elétrons 2p desemparelhados e, portanto, poderia realizar apenas 2 ligações químicas covalentes. Para encontrar uma configuração mais estável, um elétron do subnível 2s é excitado para o orbital desocupado do subnível 2p (**Fig. 2.1(a)**), deixando o carbono com 4 elétrons desemparelhados na camada de valência, as funções de onda destes elétrons se misturaram gerando orbitais híbridos. A hibridização é capaz de facilitar as ligações entre o carbono e átomos vizinhos. Para o carbono, pode-se encontrar 3 tipos de hibridização, sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>, onde cada índice indica com quantos orbitais do subnível 2p o orbital 2s se hibridizou (**Fig. 2.1(b)**) [6].

Ligações covalentes entre os estados hibridizados são chamadas de ligações  $\sigma$ , e ligações entre os estados não hibridizados, ligação  $\pi$ . As ligações  $\pi$  são perpendiculares aos próprios orbitais e sempre ocorrem junto a uma ligação  $\sigma$ . ligações  $\pi$  são fracas se comparadas às ligações  $\sigma$ .

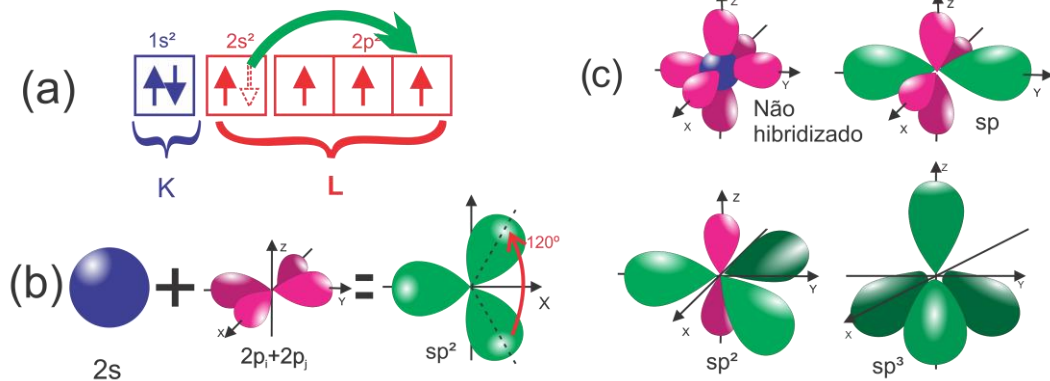


Fig. 2.1: (a) Representação da distribuição eletrônica do átomo de carbono excitado. Em azul subnível 2s, rosa subnível 2p e verde hibridização. (b) Hibridização  $sp^2$ . (c) Representação em 3D do estado não hibridizado e suas 3 hibridizações. Adaptado de [6].

O carbono pode se organizar estruturalmente de diversas formas, dando origem a materiais cristalinos distintos como o diamante e grafite. Dependendo da forma do empilhamento e da hibridização dos átomos de carbono os compõem, os materiais apresentam propriedades mecânicas e elétricas completamente distintas. Como exemplo, o grafite possui apenas átomos com hibridização  $sp^2$  e o diamante apenas com hibridização  $sp^3$ . No diamante todas as 4 ligações do carbono são do tipo  $\sigma$ , dando a ele alta resistência mecânica e baixa condutividade elétrica. No grafite, o carbono realiza 3 ligações  $\sigma$  no plano dos orbitais hibridizados e o orbital restante,  $2p_z$ , comumente chamado de orbital  $\pi$ , liga-se através de ligações  $\pi$  aos vizinhos. Desta maneira uma “folha” de grafite é formada, e o cristal de grafite é formado pelo empilhamento de várias folhas que são ligadas através de forças de van der Waals.

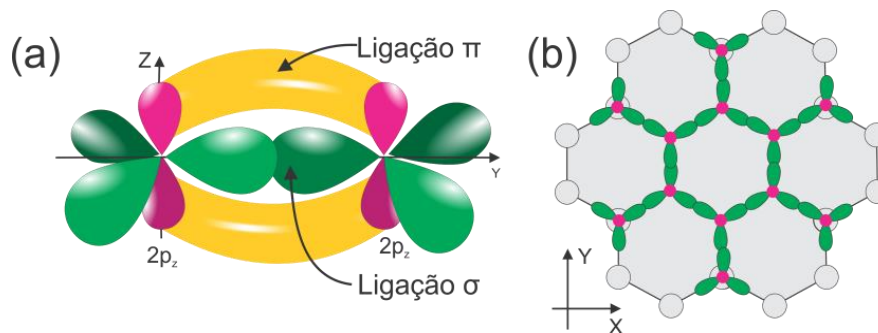
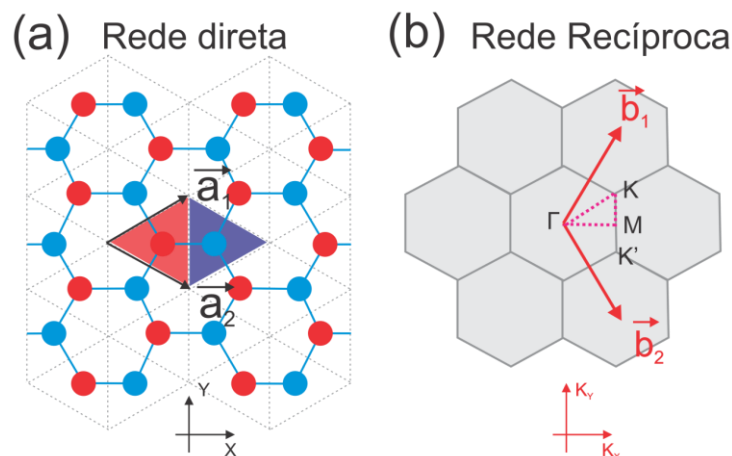


Fig. 2.2: (a) Representação das ligações  $\pi$  (amarelo) e  $\sigma$  (verde). (b) Representação da camada de grafeno. Em destaque as ligações  $\sigma$ . Adaptado de [6].

Grafeno é o nome dado a uma única “folha” do grafite, deste modo ele possui apenas um átomo de espessura e é dito um material 2D. Foi isolado experimentalmente pela primeira vez em 2004 por Novoselov *et al* [7]. Os átomos do grafeno possuem hibridização  $sp^2$ , como mencionado, logo a ligação no plano dos orbitais hibridizados são do tipo  $\sigma$  e dão origem a uma forma cristalina hexagonal ao grafeno, estas ligações são responsáveis pelas propriedades mecânicas do grafeno. O orbital  $2p_z$  possui ligações  $\pi$  com os vizinhos, que não são bem localizadas e dão origem às propriedades eletrônicas do grafeno (**Fig. 2.2**) [6].

## 2.2 GRAFENO

A rede de Bravais para o cristal bidimensional de grafeno é composta pela sobreposição de duas sub-redes triangulares, chamadas A e B, onde cada uma possui um átomo, estes são inequivalentes (apresentam simetria apenas se rotacionados por  $180^\circ$ ) e são comumente chamados de átomos A e B (**Fig.2.3(a)**). Os vetores primitivos da rede direta são  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , sabe-se também que a distância entre dois átomos de carbono adjacentes é dada por  $a_{cc} = 0,142$  nm, e parâmetro de rede  $a = 0,246$  nm. Os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , as subredes, a primeira zona de Brillouin e seus vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são ilustrados na (**Fig2.3**). Os pontos  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  e  $K'$  são pontos de alta de simetria. As propriedades elétricas incomuns do grafeno são observadas para elétrons com vetor de onda próximo aos pontos  $K$  e  $K'$ , estes são conhecidos como pontos de Dirac [6, 8, 9].



**Fig. 2.3:** (a) Círculos azuis e vermelhos estão representando os átomos das sub-redes A e B, respectivamente. Os triângulos preenchidos, azul/vermelho, mostram as sub-redes triangulares A e B, a união das áreas dos triângulos forma a célula unitária do cristal de grafeno. (b) Os pontos K, M e  $\Gamma$  são pontos de alta simetria. Estes pontos estão representados no espaço dos momentos (espaço recíproco). Adaptado do capítulo 2.2 de [6].

Os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  em coordenadas cartesianas podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = a_{cc} \left( \frac{3}{2} \hat{i}, \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{j} \right), \quad \vec{a}_2 = a_{cc} \left( \frac{3}{2} \hat{i}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{j} \right) \quad (2.1)$$

Os vetores de rede recíproca são determinados a partir dos vetores da rede direta através da relação:

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

Então,

$$\begin{aligned} a_{2X} \cdot b_{1X} + a_{2Y} \cdot b_{1Y} &= 0 \quad \rightarrow \quad b_{1Y} = b_{1X} \frac{3}{\sqrt{3}} \\ a_{1X} \cdot b_{1X} + a_{1Y} \cdot b_{1Y} &= 2\pi \quad \rightarrow \quad b_{1X} = \frac{2\pi}{3a_{cc}} \end{aligned}$$

Para  $\vec{b}_2$  pode-se desenvolver o mesmo raciocínio, obtendo,

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{3a_{cc}} \hat{i}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_{cc}} \hat{j} \right), \quad \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{3a_{cc}} \hat{i}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_{cc}} \hat{j} \right) \quad (2.3)$$

Os elétrons do orbital  $2p_z$  estão mais fracamente ligados aos átomos podendo assim ser mais facilmente excitados ou mesmo se locomover através dos átomos da rede. Deste modo, esses elétrons representam papel fundamental para caracterização da estrutura de bandas do grafeno.

Usualmente a estrutura de bandas do grafeno é descrita através do método *Tight-Binding* (Ligação forte) incluindo apenas a interação com os primeiros vizinhos [6, 9, 10]. Usando combinações lineares das funções de Bloch  $\phi(\vec{k})$  para os elétrons  $\pi$  e exigindo que as funções de Bloch assumam valores próximos de zero para distâncias da ordem do parâmetro de rede, de modo que a interação considerada seja somente com os primeiros vizinhos, resolve-se a equação de Schrödinger,

$$\hat{H}|\psi(\vec{k})\rangle = E(\vec{k})|\psi(\vec{k})\rangle \quad (2.4)$$

de onde obtém-se a relação da dispersão de energia,



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

Onde  $\varepsilon_{2p}$  é a energia dos elétrons  $\pi$ ,  $s$  uma integral de *overlap* e  $T$  uma integral de transferência entre orbitais  $\pi$  considerando apenas os primeiros vizinhos, o valor destas integrais são calculados via métodos de primeiros princípios ou são obtidos experimentalmente.

A solução para o sinal positivo diz respeito à banda de valência  $\pi$ , e o sinal negativo para a de condução,  $\pi^*$ . A curva de dispersão de energia pode ser observada na **Fig. 2.4(a)**. As bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  são degeneradas, os pontos onde elas se tocam são os pontos de Dirac  $\vec{K}$  e  $\vec{K}'$ . A célula unitária do grafeno possui dois elétrons, estes preenchem a banda de valência por completo, deixando a banda  $\pi^*$  vazia. O cálculo do número de estados mostra que não existe estados ocupáveis para energia igual à energia de Fermi, tornando o grafeno um semicondutor de *gap* zero [6].

A dependência em  $\vec{k}$  da energia é dada pela expressão,

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

Para energias próximas à energia de Fermi, ou seja, vetores  $\vec{k}$  próximos a  $\vec{K}$  ( $\vec{K}'$ ) e considerando que não exista uma sobreposição das funções de onda dos elétrons  $\pi$  ( $s = 0$ ), tem-se uma dispersão simétrica e linear da energia para as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  (**Fig. 2.4(b)**). Para esta aproximação os portadores do grafeno podem ser considerados como partículas relativísticas, férmions de Dirac, ou seja, sem massa, e sua dispersão energética será dada por,

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}| \quad (2.7)$$

Para cada vetor  $\vec{k}$  tem-se um círculo em torno de  $\vec{K}$  ( $\vec{K}'$ ), com energia  $E(\vec{k})$ , formando um cone, no qual a inclinação é a velocidade de Fermi. Os elétrons próximos de  $\vec{K}$  ( $\vec{K}'$ ) podem ser transmitidos sem sofrerem espalhamento (condução balística) e possuem alta mobilidade eletrônica como já citado [11].

A simetria apresentada pelas bandas de energia para  $\vec{k}$  próximo à  $\vec{K}$  ( $\vec{K}'$ ) e a existência do *gap* zero em  $E = E_f$  é dependente da simetria de rede apresentada pelo grafeno (um carbono em cada sub-rede). Caso os átomos da sub-rede fossem diferentes, essa simetria poderia não ser observada, como por exemplo, para o nitreto de boro [6]. A ausência da simetria provoca um *gap* entre as bandas de valência e condução, que é uma característica necessária para se obter dispositivos de chaveamento. Esta é uma das dificuldades encontradas ao se produzir dispositivos sobre grafeno.

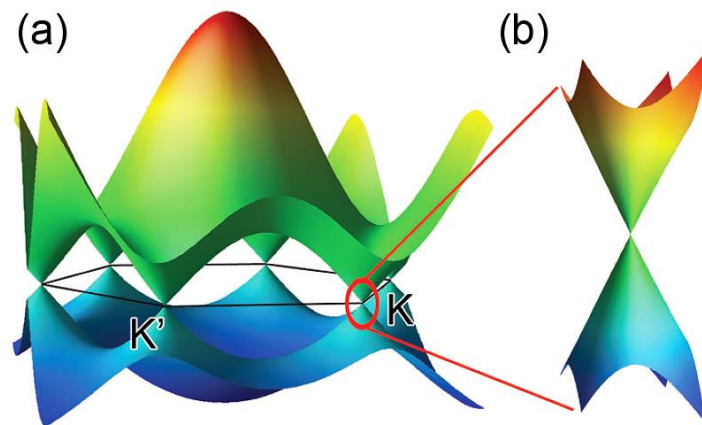


Fig. 2.4: (a) Dispersão de energia para grafeno calculada a partir do método de Tight-Binding. Os pontos  $\vec{K}$  e  $\vec{K}'$  são os pontos de alta simetria. (b) Vetores de onda próximos a energia de Fermi. Adaptado de [12].

Um arranjo que possui características tão especiais quanto o grafeno é a bicamada de grafeno, composta por duas camadas empilhadas. Várias formas de empilhamento são possíveis, focaremos em especial no empilhamento AB, chamado de Bernal. Na bicamada as células unitárias possuem 4 átomos, tipicamente denominados A1, B1, A2 e B2, onde o sub-índice indica a qual camada cada átomo pertence. No empilhamento AB uma camada está rotacionada de  $60^\circ$  em relação a outra fazendo com que átomos A2 estão diretamente sobre B1, e os B2 estão diretamente sobre o centro dos hexágonos da segunda camada. Empilhamentos AB e AA são ilustrados em Fig 2.5.

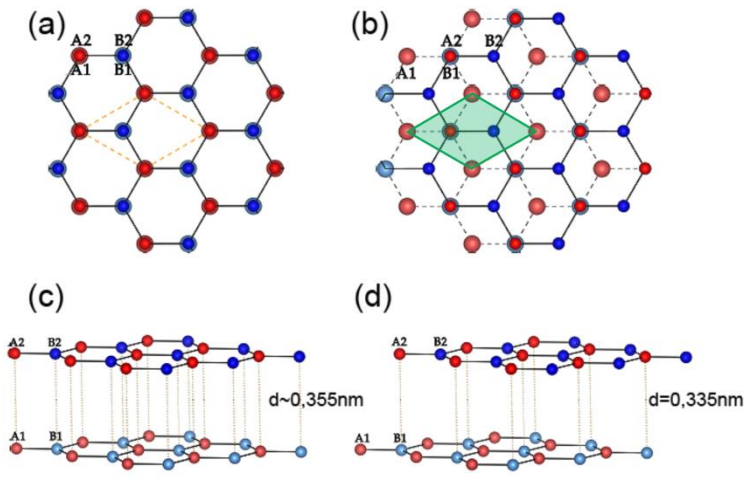


Fig. 2.5: (a) e (c) Empilhamento do tipo AA. Átomos da camada A1, B1 diretamente sobre A2, B2, respectivamente. (b) e (d) Empilhamento AB. Átomos A2 diretamente sobre B1, e B2 diretamente sobre o centro dos hexágonos da camada1. Losango em destaque da célula unitária com sub-redes inequivalentes. Adaptado de [13].

Uma das formas para se criar um *gap* de energia entre as bandas de condução e valência do grafeno foi proposta teoricamente por McCann e Fal'ko [14]. Eles afirmam que bicamadas de grafeno com empilhamento AB podem ser induzidas a apresentar uma quebra de simetria que resultaria na abertura de um *gap*. Este efeito ocorre devido à falta de simetria apresentada pela célula unitária, que agora possui quatro átomos, de forma que mais duas bandas,  $\pi$  e  $\pi^*$  são adicionadas à sua estrutura eletrônica. A dispersão de energia é determinada por [15, 16],

$$E(\vec{k}) = \sqrt{U^2 + (\hbar v_f k)^2 + \frac{T_{\perp}^2}{2} \pm \left( 4U^2 (\hbar v_f k)^2 + T^2 (\hbar v_f k)^2 + \frac{T_{\perp}^4}{4} \right)^{1/2}} \quad (2.8)$$

que é mostrada na **Fig. 2.6(a)**. Na Eq. 2.8 temos que,  $T_{\perp}$  é uma integral de transferência entre camadas (A1 para B2), que causa um desdobramento das bandas [14],  $T$  continua sendo a integral de transferência entre orbitais da mesma camada e  $U$  é uma variação sobre o potencial eletroquímico entre as camadas. É reportado por [7, 17] a possibilidade de se controlar  $U$  através da aplicação de um campo elétrico entre as camadas, gerando uma quebra de simetria e, conseqüentemente, abrindo um *gap* entre as bandas de condução e valência [17 – 19] (**Fig.2.6(b)**).

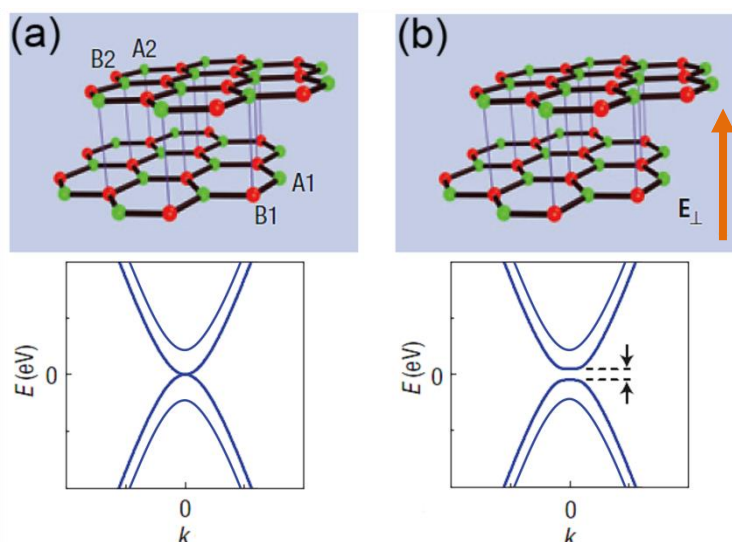


Fig. 2.6: (a) Estrutura eletrônica de uma bicamada AB de grafeno sem campo aplicado. (b) Ao se aplicar um campo perpendicular à bicamada um *gap* é aberto. Adaptado de [20].

## 2.3 MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

O grafite é composto por várias camadas de grafeno empilhadas, como já foi comentado. Várias estruturas podem ser formadas a partir da hibridização  $sp^2$  do carbono, sendo que todas têm como base as “folhas” de grafeno. Um exemplo dessas estruturas são os nanotubos de carbono, que são folhas de grafeno enroladas em formato de tubos, sendo considerados materiais 1D. O fulereno que é, basicamente, uma folha enrolada de forma esférica, possuindo algumas dezenas de átomos, e é considerado um material 0D. Estas estruturas, assim como o próprio grafeno, são ilustradas na **Fig. 2.7**.

Com o crescente interesse nas propriedades e possibilidades oferecidas pelo grafeno, vários métodos foram propostos para sua obtenção, sendo que destes os que têm se mostrado mais eficazes são: esfoliação mecânica, deposição química na fase de vapor e decomposição térmica de carbetos [7, 21, 22].

### Grafeno Esfoliado

O grafeno pode ser esfoliado mecanicamente a partir de cristais de grafite de alta pureza, da forma como foi obtido experimentalmente pela primeira vez por Novoselov *et al* [7]. Os átomos de carbono pertencentes a uma camada de grafeno possuem fortes ligações duplas com os vizinhos. A interação entre as camadas de grafeno adjacentes, como no caso do grafite, se dá a partir de forças de Van der Waals, que são interações fracas, possibilitando que uma camada do grafeno se desprenda ou deslize facilmente

uma sobre a outra. Na esfoliação mecânica usa-se, basicamente, dessa facilidade com que as camadas do grafeno têm de se desprender umas das outras para se obter poucas ou até mesmo uma monocamada. O processo de esfoliação é feito através de uma fita adesiva na qual o cristal de grafite é colado e as partes de grafite que ficam coladas na fita, são transferidas para um substrato através de esforço mecânico. Normalmente é usado um substrato de silício (**Fig. 2.8 (a)**). Após a transferência dependendo do substrato utilizado, é possível ver o grafeno através de um microscópio óptico e identificar pelo contraste o número de camadas de cada floco, como ilustrado em **Fig. 2.8 (b)** [6, 8, 11].

Através deste método é possível obter o grafeno com poucos defeitos estruturais e alta mobilidade eletrônica. Porém, o método é limitado pela aleatoriedade do processo de transferência, tamanho dos flocos, controle no número de camadas e posição dos flocos sobre a fita, de maneira que, para produção do grafeno em larga escala, torna-se inviável o uso deste método [11].

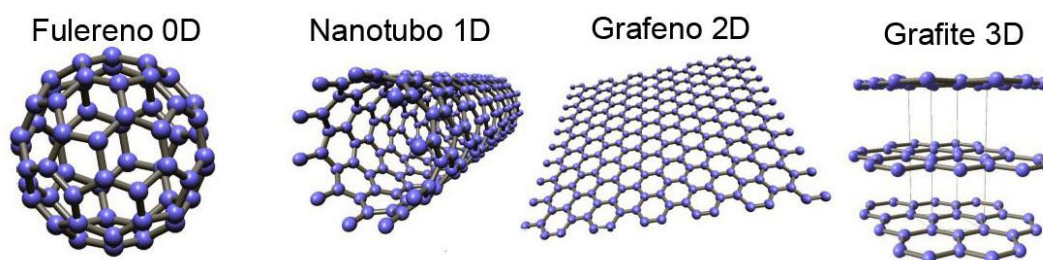


Fig. 2.7: Ilustração de estruturas formadas a partir de camadas de grafeno.

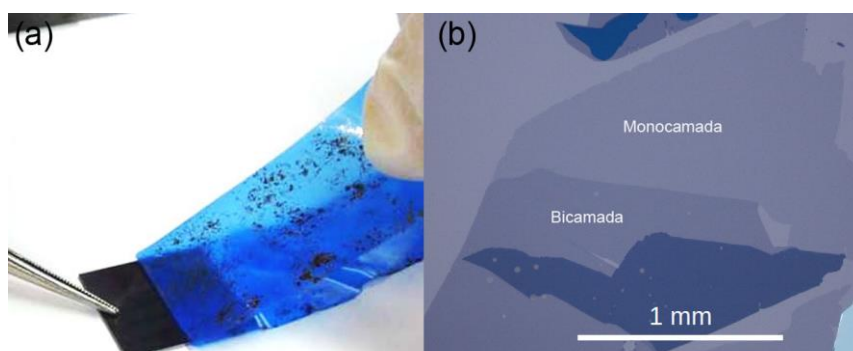


Fig. 2.8: (a). Esfoliação mecânica de um cristal de grafite através de uma fita adesiva. (b) Imagem de microscópio óptico de flocos de grafeno transferidos mostrando a diferença do contraste entre o número de camadas transferidas. (a) Adaptado de <<https://www.skust.de/sci/2014/dpg14>>. (b) Adaptado de <<https://inspirehep.net/record/868637/plots>>

### Deposição Química na fase de Vapor (CVD)

O método de deposição química na fase vapor (**CVD**) possibilita o crescimento do grafeno em grandes áreas (até mesmo  $m^2$ ), com um bom controle no número de camadas (mono ou bicamada), e reprodutibilidade. Desta maneira pode-se obter uma produção em larga escala de grafeno [23]. O método baseia-se em aquecer um metal de transição (Pt, Pd, Ru, Ir, Ni, Cu) [24, 27] em uma atmosfera possuindo um gás hidrocarboneto. No caso do Cu, por exemplo, com a dissociação termicamente induzida da molécula de hidrocarboneto, o átomo de carbono liberado adere-se à superfície do metal, formando centros de nucleação. Os átomos de carbono começam a se aglomerar nestes centros formando um filme de grafeno. Por esta aglomeração se formar em várias áreas diferentes da superfície do substrato e, normalmente com diferentes orientações, o grafeno CVD é policristalino, o que reduz a qualidade de suas propriedades estruturais e eletrônicas em relação ao grafeno esfoliado [22]. Para o estudo de propriedades eletrônicas do grafeno é interessante que este esteja sobre um substrato isolante. Logo é necessário removê-lo do metal sobre o qual foi crescido. Alguns metais usados de substrato, como o cobre, por exemplo, permitem uma fácil transferência do grafeno para outro substrato, diversificando as possibilidades de aplicação do grafeno. A transferência normalmente é feita removendo-se o metal do grafeno através da oxidação do metal. No caso do Cu, por exemplo, protege-se o grafeno com a ajuda de um polímero, para que este dê sustentação mecânica ao filme, e oxida-se o metal com persulfato de amônia (**Fig. 2.9**). Entre os problemas que ocorrem durante a transferência, destacam-se os resíduos deixados por polímeros que contaminam o grafeno, alterando de maneira negativa suas propriedades de transporte e rompimentos na sua estrutura, como rasgos [8,11,28].

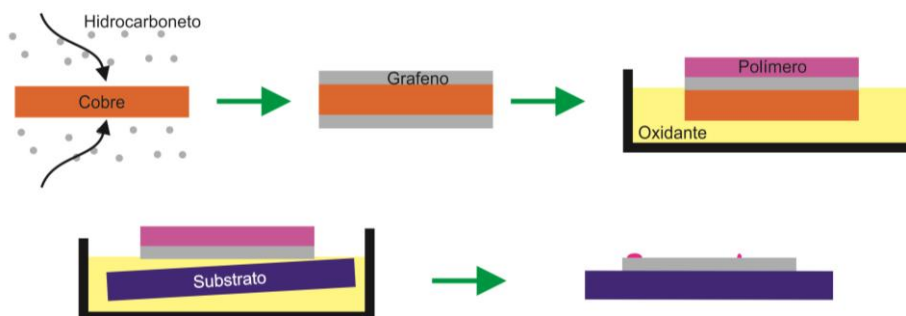


Fig. 2.9: Esquema de crescimento CVD. Deposita-se o hidrocarboneto, escolhe-se uma face da folha para eliminar o grafeno, usa-se um polímero para dar sustentabilidade ao grafeno, oxida-se o metal e deposita-se o grafeno sobre um substrato. Adaptado do capítulo 3 de [28]

### Sublimação de carbetos

Os carbetos são formados por cristais binários, onde uma das espécies atômicas é o carbono. Alguns exemplos são o carbeto de titânio (TiC), o carbeto de tântalo (TaC) e o carbeto de silício (SiC). O processo básico do crescimento por decomposição térmica é a quebra das ligações do cristal através de energia térmica até que o elemento que faz par com o carbono sublima, deixando assim a superfície rica em carbono, que se rearranja formando o grafeno [29] (**Fig. 2.10**). O carbeto mais utilizado para o crescimento de grafeno é o SiC hexagonal. O SiC possui uma face terminada em átomos silício (0001) e outra de carbono (000-1). O crescimento de grafeno sobre a face do carbono apresenta um difícil controle no número de camadas, além de resultar em um empilhamento com desordem rotacional. Para a face do silício pode-se controlar com precisão o crescimento de uma única camada de grafeno utilizando-se uma combinação de temperatura e pressão adequada durante o crescimento. Este processo possibilita a obtenção de monocamadas com a extensão limitada apenas pelo tamanho do substrato [21]. Pode-se tratar a superfície do SiC, a partir de um tratamento conhecido como Hydrogen-Etching (*H-etching*), para que o cristal possa ter uma superfície composta por terraços atômicamente planos e, posteriormente, resulte em um grafeno com topografia mais regular. O grafeno crescido sobre o SiC é epitaxial em relação ao cristal de SiC [21,30]. O crescimento pode ser realizado em vácuo ou em atmosfera composta por algum gás inerte (Argônio), sob pressão atmosférica (~900 mbar) tem-se maior precisão no controle do número de camadas de grafeno [21].

Uma das grandes vantagens deste método é que o grafeno cresce sobre um substrato que pode ser isolante (dependendo da dopagem), desta maneira não é necessária a transferência do grafeno caso se tenha interesse em estudar suas propriedades elétricas e fabricar dispositivos eletrônicos, também previne qualquer dano estrutural que o processo de transferência possa causar. Além disso, o filme de grafeno cresce sobre todo o substrato de maneira que pode-se confeccionar vários dispositivos sobre a mesma amostra possibilitando aplicações industriais.

Devido às propriedades citadas aqui o grafeno epitaxial sobre SiC apresenta aplicabilidade e crescimento reprodutíveis, uma característica desejada para produção de dispositivos sobre grafeno em larga escala. De fato, o grafeno sobre SiC tem sido objeto de intensa investigação devido às suas possíveis aplicações tecnológicas, tais como em transistores de alta frequência [31,32], misturadores de frequência [33] e padrão de resistência [34]. Devido a essas características, fomos motivadas a estudar o crescimento e desenvolvimento de amostras de grafeno sobre SiC. Mais detalhes sobre o crescimento e comportamento do grafeno sobre SiC serão apresentados no próximo capítulo.

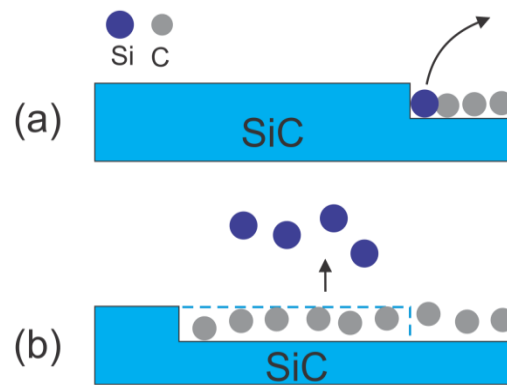


Fig. 2.10: Esquema de crescimento de grafeno epitaxial. (a) Para temperaturas maiores que 1250°C o Si sublima deixando a superfície rica em C, que pode se religar formando o grafeno. (b) Sobre o cristal de SiC o crescimento inicia-se pelas bordas dos degraus. Adaptado do capítulo 3.1 de [8].



## REFERÊNCIAS

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, S. R. D. G, D.M. S, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, *Sci. Mag.* 306 (2004) 666–669.
- [3] A.M.B. Gonçalves, *Crescimento, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Grafeno Epitaxial*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [4] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics*, 1976.
- [5] P.R. Wallace, *The band theory of graphite*, *Phys. Rev.* 71 (1947) 622–634.
- [6] A.R. Cadore, *Influência de impurezas ionizadas e moléculas adsorvidas no mecanismo de transporte elétrico de grafeno*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- [7] W. Norimatsu, M. Kusunoki, *Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 3501–11.
- [8] E.D.S. SOUZA, *Estudo Teórico de Bicamada de Grafeno em Superfície Cu ( 111 )* Motivação, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.
- [9] E. McCann, V.I. Fal'ko, *Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer*, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 086805-1 to 086805-4.
- [10] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *The electronic properties of graphene*, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109–162.
- [11] S. Das Sarma, S. Adam, E.H. Hwang, E. Rossi, *Electronic transport in two-dimensional graphene*, *Rev. Mod. Phys.* 83 (2011) 407–470.
- [12] E. V. Castro, K.S. Novoselov, S. V. Morozov, N.M.R. Peres, J.M.B.L. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A.K. Geim, A.H.C. Neto, J.M.B.L. Santos, J. Nilsson, A.K. Geim, A.H.C. Neto, *Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect*, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 216802-1 to 216802-4.
- [13] J.B. Oostinga, H.B. Heersche, X. Liu, A.F. Morpurgo, L.M.K. Vandersypen, *Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices.*, *Nat. Mater.* 7 (2008) 151–157.
- [14] G.A. Ferrari, *Produção e Caracterização de Membranas Suspensas de Grafeno*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [15] T. Schumann, M. Dubsloff, M.H. Oliveira, M. Hanke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, *Effect of buffer layer coupling on the lattice parameter of epitaxial graphene on SiC(0001)*, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 90 (2014) 041403-1 to 041403-5.
- [16] Thiago Grasio Mendes de Sá, *Crescimento de “multicamadas” de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

- [17] M.H. Oliveira, T. Schumann, M. Ramsteiner, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Influence of the silicon carbide surface morphology on the epitaxial graphene formation, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 111901-1 to 111901-3.

## Capítulo 3

# Grafeno epitaxial sobre SiC(0001)

### 3.1 CARBETO DE SILÍCIO

A decomposição térmica do SiC é uma das técnicas que mais gera expectativas quanto à produção de grafeno em escala industrial. Isto se deve à sua reprodutibilidade no número de camadas, à produção do grafeno acontecer diretamente sobre um substrato isolante e, também, às propriedades apresentadas pelo SiC. Apesar dos elementos carbono e silício serem abundantes na natureza, o SiC é raramente encontrado em formações naturais. A primeira identificação do SiC foi em minerais de meteorito, por H. Moissan (1905) [1] e sua primeira produção artificial foi por J.J Berzelius (1824) [2]. A partir de 1893 a produção de SiC em pó já era realizada industrialmente, sendo que este composto era denominado “Carborundum”. Seu pioneiro foi E.G. Acheson [3]. O interesse sobre o SiC na indústria de eletrônica veio a partir da eletroluminescência, uma versão primitiva do LED na qual se usava SiC. Algumas propriedades deste cristal são: alta mobilidade de portadores ( $\sim 600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), um largo *gap* (2.2eV a 3.3eV) [4], sublima em temperaturas maiores que  $2000^\circ\text{C}$ , estabilidade química, física e térmica, alta tensão de ruptura, alta condutividade térmica, alta resistência mecânica, e não apresenta fase líquida sobre pressão atmosférica [5].

No cristal do SiC cada átomo realiza 4 ligações sendo estas com átomos distintos, de maneira que um carbono se liga a quatro átomos de silício, ou vice-versa, como ilustrado em **Fig. 3.1 (a)**. O comprimento da ligação é de 0,189 nm e os subníveis eletrônicos de valência são hibridizados da forma  $sp^3$ . Unindo os átomos se tem uma configuração hexagonal, onde os vértices do hexágono possuem elementos alternados silício/carbono formando uma bicamada (**Fig. 3.1 (b)**), esta possui uma face terminada em Si, (0001), e outra terminada em C, (000-1). Os vetores aqui apresentados estão na forma da notação cristalográfica hexagonal e são demonstrados na **Fig.3.1 (c)** junto a algumas direções.

A bicamada representada na **Fig. 3.1 (b)** é considerada a formação básica do SiC a distância das bicamadas é medida a partir da distancia entre dois átomos perpendiculares de Si (ou C) pertencentes a camadas distintas, esta é igual a 0,252 nm. A distância entre as bicamadas é de 0,189 nm. O empilhamento dessas bicamadas formam o cristal de SiC,. Uma bicamada pode estar rotacionada de  $60^\circ$  em relação à

adjacente. Os diversos tipos de empilhamento dão origem aos polítipos do SiC. Para distinguir os polítipos usa-se a notação de Ramsdell, na qual se escreve o número de bicamadas existentes na célula unitária seguido da letra que representa a simetria (“C” cubica, “H” hexagonal), por exemplo, 4H-SiC, 6H-SiC, 3C-SiC. Os polítipos normalmente usados para o crescimento de EG são 4H-SiC, que possui empilhamento na forma ABCB..., e 6H-SiC, com empilhamento ABCACB..., ilustrados em (Fig.3.3) [6,7].

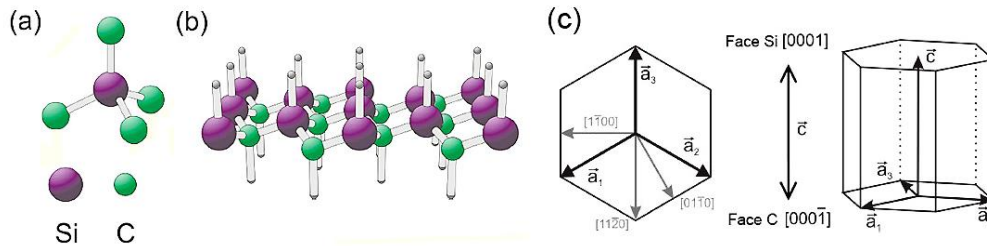


Fig. 3.1: (a) Esferas roxas representando átomos de silício e verdes de carbono. Ligação tetraédrica dos átomos com hibridização  $sp^3$ . (b) Representação do arranjo hexagonal dos átomos no SiC. (c) Notação cristalográfica hexagonal. Os vetores  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  estão no plano da camada de SiC e vetor  $\vec{c}$  perpendicular. Adaptado de [7].

As energias de  $gap$  e os parâmetros de rede  $\vec{a}$  e  $\vec{c}$  para os polítipos hexagonais são respectivamente, 3,26 eV, 0,309 e 1,008 nm para 4H-SiC e, 3,02 eV, 0,309 e 1,512 nm, para 6H-SiC, a energia é aproximadamente 3 vezes maior que a do Si, 1,11 eV. Para semicondutores com  $gap$  pequeno em altas temperaturas elétrons podem ser excitados da banda de valência para banda de condução através de energia térmica, essa faixa larga de  $gap$  do SiC permite que dispositivos operem em temperaturas mais altas [7–10].

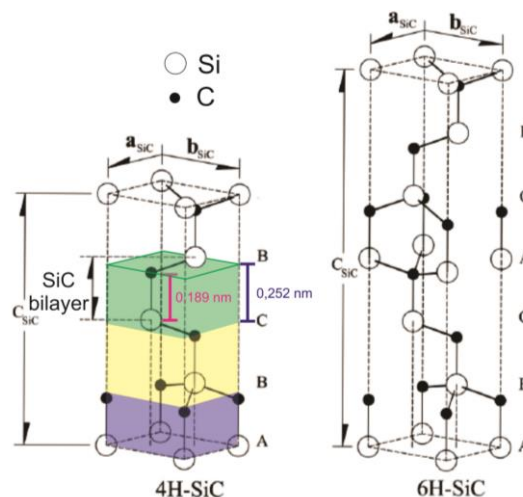


Fig. 3.2: Células unitárias para os arranjos 4H e 6H-SiC. Entre  $a_{SiC}$  e  $b_{SiC}$  há um ângulo de  $120^\circ$ . As cores indicam as Bicamadas e o tipo do arranjo. Entre A e B há um ângulo de rotação de  $60^\circ$  e C está transladado  $2a_{SiC}/3$  e  $b_{SiC}/2$  em relação a B. Adaptado de [6,11]

## 3.2 HYDROGEN-ETCHING

Os substratos de SiC comercializados normalmente possuem marcas de polimento mecânico sobre a superfície, para o crescimento do grafeno de alta qualidade é interessante que se tenha uma superfície com o mínimo de defeitos. É possível remover as marcas do polimento mecânico através de um tratamento com H<sub>2</sub> ou HCl/H<sub>2</sub> [12]. Após estes tratamentos a superfície do SiC apresenta degraus atômicamente planos, estes são considerados de extrema importância para o crescimento de grafeno porque o processo de crescimento começa a partir das bordas dos degraus. Os degraus são originados devido ao *miscut* existente nos *wafers* [13–15].

Foi usado neste trabalho o tratamento da superfície do SiC com H<sub>2</sub> para a remoção das marcas de polimento, conhecido como *H-etching*, este é realizado em um forno de aquecimento rápido. Foi usada uma mistura de argônio ultrapuro (400 sccm) com hidrogênio (100 sccm), de modo que a atmosfera é então composta por 20 % de H<sub>2</sub> e 80 % de Ar. O modelo de crescimento dos degraus na superfície do 6H-SiC (4H-SiC) proposto é baseado na existência de 3 tipos de bicamadas compondo os terraços (6H1, 6H2 e 6H3) (**Fig. 3.3 (a)**), onde cada uma destas possui uma terminação diferente e assim necessita de uma energia diferente para ser depositado/removido sobre a anterior [12,16], de forma que o etching em cada bicamada terá uma taxa diferente de decomposição. Submetendo o material ao *H-etching* e partindo de uma superfície composta por degraus (devido ao *miscut*) com altura de uma bicamada (**Fig. 3.3 (a)**), as bicamadas que se decompõem mais rapidamente (6H1 e 6H2) irão alcançar as mais lentas (6H3), e ao final do processo é atingido um degrau de altura de 6 bicamadas (ou 4 para 4H-SiC) de SiC (~1,5 nm) (**Fig. 3.3 (c)**) [12]. A diferença entre as bicamadas (representadas em branco e cinza) está no número de *dangling bonds* existente na borda do degrau, o que modifica a taxa de decomposição da bicamada, conforme proposto por Nakajima *et al* [12].

Após o tratamento *H-etching* tem-se uma superfície com degraus, que possuem terraços atômicamente planos. A altura destes é tipicamente a altura da célula unitária, mas dependendo dos parâmetros do *H-etching* (tempo/ temperatura/ mistura dos gases) esta altura pode variar [12,17].

Para o 4H-SiC a célula unitária tem altura de 1,008 nm, de maneira que os degraus obtidos ao final do *H-etching* terão essa altura. Na **Fig. 3.4** pode-se observar amostras de 4H-SiC tratadas durante esse trabalho, que possuem degraus com altura e largura dos terraços de aproximadamente, 1 nm e 3 μm, respectivamente. O comprimento dos degraus podem se estender por vários micrometros.

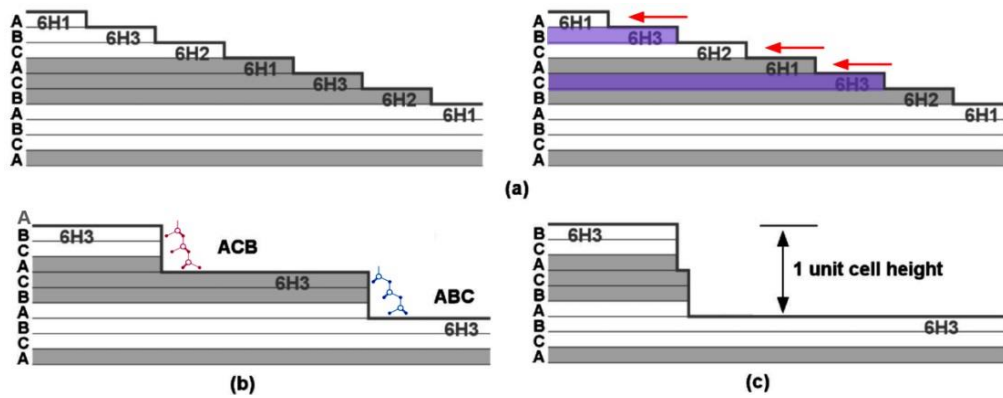


Fig. 3.3: (a) Superfície do substrato de SiC com degraus devido ao *miscut*. A direita está ilustrado em roxo as camadas que se decompõe lentamente (6H3) e as setas vermelhas indicando as que se decompõe mais rapidamente (6H1 e 6H2). (b) Estágio inicial do *H-etching*. (c) Degrau com altura da célula unitária, 6 bicamadas de SiC. Adaptado de [12].

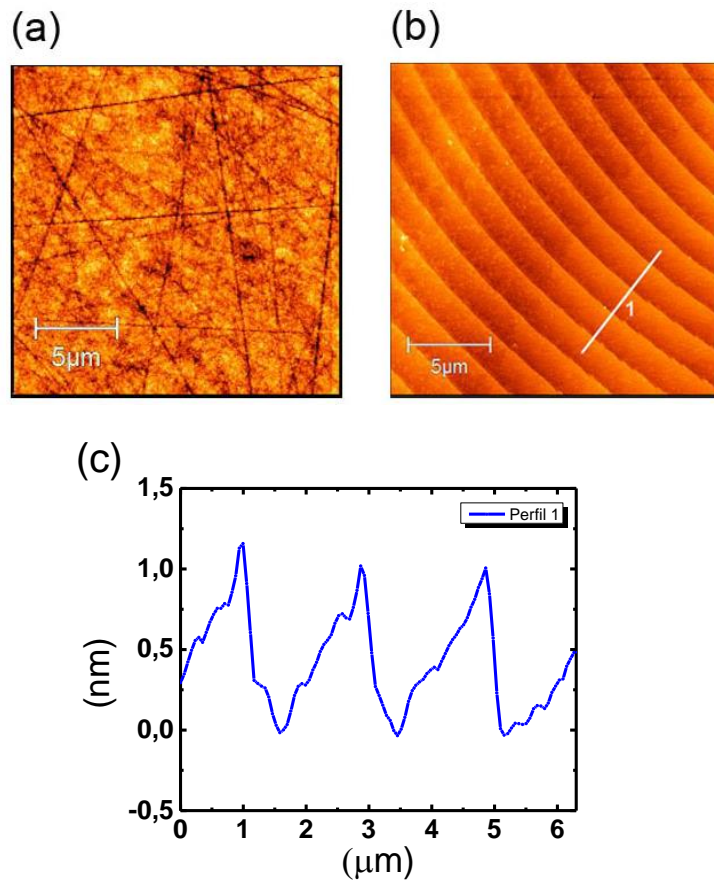


Fig. 3.4: Imagens de AFM da superfície de substratos 4H-SiC. (a) Substrato sem tratamento. (b) Substrato utilizado neste trabalho tratado por *H-etching* a 1660 °C por 10 minutos. (c) Perfil correspondente a “linha 1” da imagem mostrada em (b).

### 3.3 GRAFENO EPITAXIAL SOBRE O CARBETO DE SILÍCIO

A epitaxia ocorre quando o crescimento ou depósito de camadas de um material tem sua formação orientada pela forma cristalográfica do substrato. Sobre o SiC pode-se crescer EG a partir de depósito de átomos de carbono ou através da decomposição térmica do cristal [18–20]. Neste trabalho foi utilizada a técnica de decomposição térmica.

O grafeno epitaxial crescido a partir da decomposição térmica do SiC começa sua formação a partir das bordas dos degraus formados no processo de *H-etching*. Em um primeiro estágio, ao se fornecer calor suficiente, normalmente elevando a temperatura do substrato até aproximadamente 1600 °C, os átomos de silício e carbono das bordas dos degraus têm suas ligações químicas rompidas com as bicamadas inferiores do SiC. Os átomos de Si desligados sublimam deixando a superfície abundante em átomos de C, que permanecem sobre os terraços se reorganizando em uma camada hexagonal de carbono (**Fig. 3.5 (a)**). A primeira bicamada do terraço é consumida (Si sublima) até que a camada de carbono atinja o próximo degrau (**Fig. 3.5 (b)**). Esta primeira camada é conhecida como *buffer layer* (BL) e é formada por átomos de carbono, possuindo um arranjo atômico semelhante ao do grafeno. Devido ao seu parâmetro de rede e ao fato de ser rotacionada de 30 ° em relação ao SiC, está é uma reconstrução de superfície com periodicidade  $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$  em relação à estrutura hexagonal do SiC [21]. Parte dos átomos desta camada de carbono, cerca de 30%, possui hibridização  $sp^3$ , de maneira que ligações  $\sigma$  são estabelecidas entre a BL e átomos de Si da superfície do SiC [21]. Continuando o processo, a segunda bicamada de SiC (abaixo da BL) começa a ser consumida e uma segunda camada de C cresce entre a BL e SiC (**Fig. 3.5 (c)**). À medida que esta segunda camada de C é formada ela rompe as ligações  $\sigma$  entre os átomos de C da primeira BL e o SiC, tornando a primeira BL em uma monocamada de grafeno epitaxial (MLG) (**Fig. 3.5 (d)**). Ao final do processo descrito até aqui têm-se uma MLG sobre uma BL sobre o cristal de SiC. Diretamente sobre as bordas dos degraus ocorre a formação de algumas camadas extras de grafeno devido a taxa de sublimação de Si ser diferente nesta região [21–24].

A monocamada de grafeno tem uma forte interação com o substrato, que é mediada pela BL. Esta interação gera sobre o MLG *strains* (tipicamente de ~0,2 %) [25] e centros espalhadores [26], que prejudicam as suas propriedades eletrônicas. Além disso, o MLG apresenta uma dopagem tipo-*n*, tipicamente de cerca de  $2\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , que independe das condições de preparação da amostra [5]. Conforme proposto por Kopylov

et al. [27] esta dopagem ocorre devido aos estados doadores associados à BL e à sua interface com o substrato.

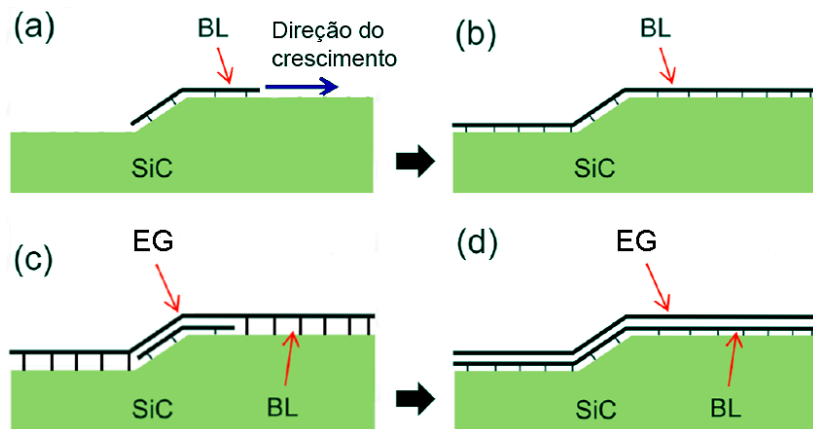


Fig. 3.5: Fluxograma do crescimento do EG. (a) Início da formação da BL. (b) Propagação pelo terraço do degrau até atingir a próxima borda. (c) Início da Formação da segunda BL e da MLG. (d) MLG sobre BL Sobre SiC. Adaptado de [24].

Para que a estruturas de grafeno/BL possuam fases comensuráveis com a do SiC, cada átomo de Si pertencente à última bicamada do SiC deve estar ligado a um átomo de C da BL. Para que isso aconteça, deve haver uma relação de números inteiros entre as células unitárias destas estruturas [11,21]. Predominantemente tem-se na BL uma periodicidade  $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$  em relação ao SiC. Esta notação representa uma supercélula de aresta  $d = 6\sqrt{3}$  rotacionada em relação ao SiC de  $30^\circ$ . Na **Fig. 3.6 (a)** pode-se observar a supercélula de SiC destaca por losango vermelho e pontos de alta simetria sombreados. Estes pontos ocorrem quando um átomo de C da BL está diretamente sobre um átomo de Si, ou um átomo de silício está disposto exatamente no centro de um anel da BL (**Fig. 3.6 (b)**). É também mostrada a quase célula, que é definida pelos pontos de alta simetria, que muitas vezes é a formação visualizada nas imagens de microscopia de tunelamento. Existem outras estruturas comensuráveis de grafeno/BL sobre SiC, que não ocorrem com tanta frequência como a tratada aqui [6,11,21].

Uma das maiores vantagens do crescimento do MLG sobre o SiC trata-se da possibilidade do crescimento homogêneo do grafeno sobre toda área do substrato, possibilitando, assim, a confecção de inúmeros dispositivos sobre o mesmo e tornando este um método de grande interesse para futuras aplicações tecnológicas [28].



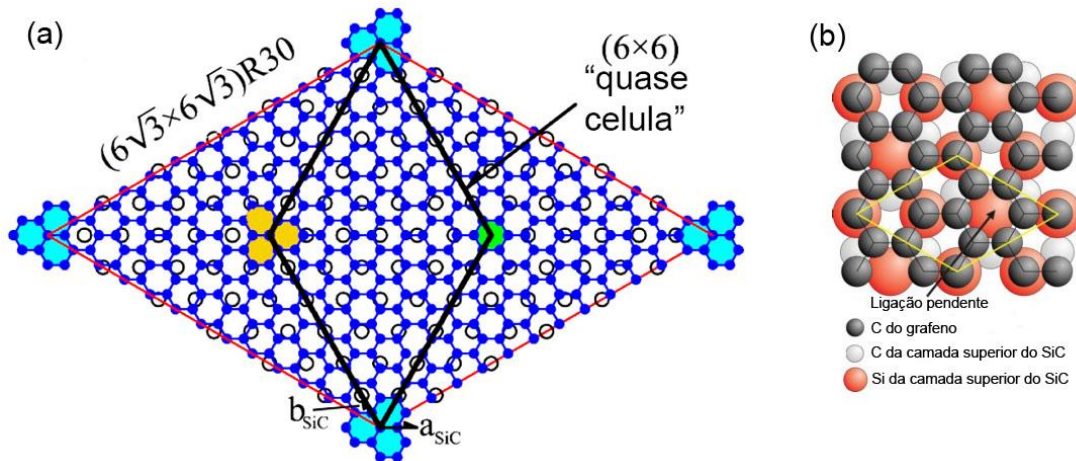


Fig. 3.6: (a) Círculos cheios representando os átomos da BL e círculos vazios os átomos de Si da camada superior do SiC. (b) Destaque para os pontos de alta simetria BL/SiC e também para o átomo de Si, que possui uma ligação pendente. (a) Adaptado [5,8]. (b) Adaptado de [21].

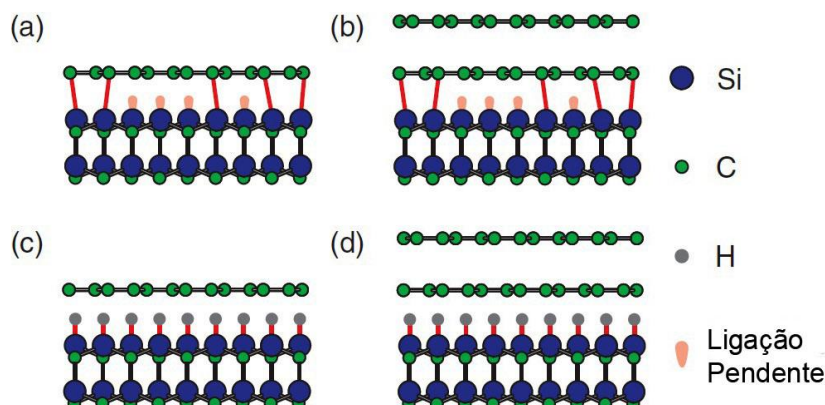
### 3.4 INTERCALAÇÃO DA BUFFER LAYER

Comparado às medidas conhecidas para grafeno esfoliado, o EG crescido sobre o SiC possui uma baixa mobilidade eletrônica (tipicamente entre 2000 à 5000 cm<sup>2</sup>/Vs). Este efeito é causado pela interação grafeno–substrato, que é mediada pela BL e ocorre, principalmente, devido a fônons de baixa energia na BL [26].

A *buffer layer* possui uma estrutura hexagonal como o grafeno, mas não apresenta a típica estrutura de bandas linear. Isto porque esta possui em torno de 30% dos seus átomos hibridizados na forma sp<sup>3</sup>, ou seja, possuindo ligações covalentes com SiC, desta forma ela não desenvolve a banda π, o que a torna uma camada eletronicamente inativa [7,21]. Como apresentado anteriormente a BL é a primeira camada a se desenvolver durante a decomposição térmica e após o final da formação da MLG ela esta presente na interface SiC/grafeno.

Uma maneira de se diminuir a interação entre o grafeno e o substrato melhorando as propriedades eletrônicas do grafeno é intercalando algum elemento químico entre a BL e o SiC que seja capaz de passivar superfície do SiC. Tipicamente, o elemento intercalado quebra as ligações covalentes entre a BL e o SiC, desacoplando a BL do SiC. Devido a este desacoplamento a MLG não apresentará mais *strain*, por esta razão após a intercalação é dito que o grafeno se comporta como *quasi-free-standing* [5,29,30] (**Fig. 3.6 (b)**). Então para o caso onde se tenha MLG/BL/SiC como na **Fig. 3.5 (d)** a intercalação produzirá uma bicamada de grafeno *quasi-free-standing* (BLG) (empilhamento AB) (**Fig. 3.6 (d)**), pode-se também cessar o processo de maneira

a se ter apenas BL/SiC (**Fig. 3.5 (b)**), então o resultado da intercalação será uma monocamada de grafeno *quasi-free-standing* (**Fig. 3.6 (a) e (b)**) [23,30].



**Fig. 3.6:** Esquema de intercalação por H<sub>2</sub>. (a) BL/SiC. (b) MLG/BL/SiC. (c) Intercalando a estrutura apresentada em (a) tem-se MLG *quasi-free-standing*. (d) Intercalando a estrutura apresentada em (b) tem-se BLG *quasi-free-standing*. Adaptado de [5].

A intercalação pode ser realizada por diversos elementos (F, Si, Au, Ge, Li, O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>), através de tratamentos térmicos em atmosfera com o elemento de interesse, ou depositando-se um filme do elemento sobre a BL e realizando um tratamento térmico a fim de que ele se difunda através da BL quebrando suas ligações dela com o SiC [23,30–35].

A intercalação pode não acontecer de maneira uniforme sobre toda a BL, ou em alguns casos pode deixar aglomerados do material usado na intercalação (por exemplo, Au). Foram usadas neste trabalho intercalações a partir de hidrogênio e oxigênio que são conhecidas na literatura por gerar uma intercalação mais uniforme através de toda a superfície do substrato.

O hidrogênio é capaz saturar as ligações pendentes dos átomos de Si da camada superior do SiC. A intercalação com H, que é a mais investigada, é tipicamente realizada aquecendo-se a amostra a cerca de 800 °C em uma atmosfera de H<sub>2</sub> [30]. É reportado que a intercalação com H<sub>2</sub> ocorre de maneira uniforme e gera grafeno QFS de alta qualidade. A intercalação de através do oxigênio pode ser realizada aquecendo a amostra em ar [23] ou em uma atmosfera controlada, contendo N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e vapor de H<sub>2</sub>O [35]. Quando realizada utilizando um destes processos também age homogeneamente sobre a superfície do grafeno produzindo bicamadas *quasi-free-standing* de alta qualidade [23]. Entretanto, ao contrário da intercalação com H, que pode ser realizada tanto na BL pura (BL/SiC) quanto no MLG/BL/SiC, a intercalação com O somente foi observada em amostras de MLG/BL/SiC. O oxigênio interage de maneira mais brusca com a BL rompendo suas ligações e esta é completamente destruída [23,24].

Quando a interface grafeno-SiC é alterada devido à intercalação com H<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>, por exemplo, o grafeno passa a ser altamente dopado tipo-*p*, [23,36,37] com densidade de portadores de cerca de  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , o que ocorre devido à polarização espontânea do SiC hexagonal, conforme proposto por Ristein *et al.*[38] e observado experimentalmente por Mammadov *et al* (R9). A polarização espontânea é uma propriedade de *bulk* de compostos semicondutores hexagonais, que é responsável pela existência de carga de polarização em suas superfícies polares, como no caso do próprio SiC e o GaN, por exemplo. Interessantemente, foi observado que, para bicamadas de grafeno formadas pela intercalação com O<sub>2</sub> [23] a dopagem é assimétrica, isto é, a dopagem da camada de grafeno mais próxima à interface com o substrato é superior à dopagem da camada de grafeno mais externa. Consequentemente, existe um campo elétrico intrínseco entre as duas camadas (empilhamento é AB). Como já é sabido, a quebra de simetria de inversão da bicamada de grafeno AB, que pode ser produzida gerando-se um campo elétrico entre as duas camadas de grafeno, possibilita a abertura de um *gap* entre as bandas de valência e condução. Efeitos similares foram descritos para a bicamada gerada pela intercalação com H<sub>2</sub>, onde foram observadas evidências indiretas da existência de um *gap* de energia intrínseco ao material [39].

## REFERÊNCIAS

- [1] H. Moissan, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 104 (1905) 405.
- [2] J.J. Berzelius, Annalen d. Physik, 77 (1824) 169.
- [3] E.G. Acheson, Chem. News, 68 (1893) 179.
- [4] T. Kimoto, H. Matsunami, Surface kinetics of adatoms in vapor phase epitaxial growth of SiC on 6H-SiC{0001} vicinal surfaces, J. Appl. Phys. 75 (1994) 850–859.
- [5] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation, J. Phys. D. Appl. Phys. 43 (2010) 1–27.
- [6] Thiago Grasião Mendes de Sá, Crescimento de “multicamadas” de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [7] C. Riedl, Epitaxial Graphene on Silicon Carbide Surfaces: Growth, Characterization, Doping and Hydrogen Intercalation, Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg zur, 2010.
- [8] A.M.B. Gonçalves, Crescimento, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Grafeno Epitaxial, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [9] Donald A. Neamen, Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles, Third Edit, Elizabeth A. Jones, University of Mexico, 2003.
- [10] A. Itoh, H. Matsunami, Single crystal growth of SiC and electronic devices, 1997.
- [11] J. Hass, W. a. de Heer, E.H. Conrad, W.A. De Heer, E.H. Conrad, The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, J. Phys. Condens. Matter. 20 (2008) 1–27.
- [12] A. Nakajima, H. Yokoya, Y. Furukawa, H. Yonezu, Step control of vicinal 6H – SiC(0001) surface by H<sub>2</sub> etching, J. Appl. Phys. 97 (2005) 104919-1 to 104919-5.
- [13] W. Norimatsu, M. Kusunoki, Formation process of graphene on SiC (0 0 0 1), Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. 42 (2010) 691–694.
- [14] S. Tanaka, K. Morita, H. Hibino, Anisotropic layer-by-layer growth of graphene on vicinal SiC(0001) surfaces, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 81 (2010) 041406-1 to 041406-4.
- [15] V. Borovikov, A. Zangwill, Step-edge instability during epitaxial growth of graphene from SiC(0001), Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 80 (2009) 1–4.
- [16] F.R. Chien, S.R. Nutt, W.S. Yoo, T. Kimoto, H. Matsunami, Terrace growth and polytype development in epitaxial  $\beta$ -SiC films on  $\alpha$ -SiC (6H and 15R) substrates, J. Mater. Res. 9 (1994) 940–954.
- [17] M.H. Oliveira, T. Schumann, M. Ramsteiner, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Influence

- of the silicon carbide surface morphology on the epitaxial graphene formation, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 111901-1 to 111901-3.
- [18] J. Hass, F. Varchon, J.E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W.A. de Heer, C. Berger, P.N. First, L. Magaud, E.H. Conrad, Why Multilayer Graphene on 4H-SiC (000-1) Behaves Like a Single Sheet of Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 125504-1 to 125504-4.
- [19] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S. a Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat. Mater.* 8 (2009) 203–207.
- [20] W. Strupinski, K. Grodecki, A. Wyszomolek, R. Stepniewski, T. Szkopek, P.E. Gaskell, A. Grüneis, D. Haberer, R. Bozek, J. Krupka, J.M. Baranowski, Graphene epitaxy by chemical vapor deposition on SiC, *Nano Lett.* 11 (2011) 1786–1791.
- [21] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, J.D. Riley, Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 155303-1 to 155303-10.
- [22] M. Ostler, F. Speck, M. Gick, T. Seyller, Automated preparation of high-quality epitaxial graphene on 6H-SiC(0001), *Phys. Status Solidi Basic Res.* 247 (2010) 2924–2926.
- [23] N.M. Bom, M.H.O. Jr., G.V. Soares, C. Radtke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Synergistic effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0001) via thermal treatments, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 83–89.
- [24] M.H. Oliveira, J.M.J. Lopes, T. Schumann, L.A. Galves, M. Ramsteiner, K. Berlin, A. Trampert, H. Riechert, Synthesis of quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons on SiC surfaces, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–7.
- [25] D.A. Schmidt, T. Ohta, T.E. Beechem, Strain and charge carrier coupling in epitaxial graphene, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 235422-1 to 235422-8.
- [26] N. Ray, S. Shallcross, S. Hensel, O. Pankratov, Buffer layer limited conductivity in epitaxial graphene on the Si face of SiC, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 125426-1 to 125426-5.
- [27] S. Kopylov, A. Tzalenchuk, S. Kubatkin, V.I. Fal'ko, Charge transfer between epitaxial graphene and silicon carbide, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 112109-1 to 112109-3.
- [28] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene., *Science.* 327 (2010) 662.
- [29] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature.* 446 (2007) 60–63.
- [30] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, a. a. Zakharov, U. Starke, Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 246804-1 to 246804-4.

- [31] I. Gierz, T. Suzuki, R.T. Weitz, D.S. Lee, B. Krauss, C. Riedl, U. Starke, H. Höchst, J.H. Smet, C.R. Ast, K. Kern, Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 235408-1 to 235408-6.
- [32] C. Virojanadara, S. Watcharinyanon, A.A. Zakharov, L.I. Johansson, Epitaxial graphene on 6H-SiC and Li intercalation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 205402-1 to 205402-6.
- [33] K. V. Emtsev, A.A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti, U. Starke, Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 125423-1 to 125423-6.
- [34] C. Xia, S. Watcharinyanon, A.A. Zakharov, R. Yakimova, L. Hultman, L.I. Johansson, C. Virojanadara, Si intercalation/deintercalation of graphene on 6H-SiC(0001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85 (2012) 045418-1 to 045418-7.
- [35] N.M. Bom, M.H. Oliveira, G. V. Soares, C. Radtke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Synergistic effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0 0 0 1) via thermal treatments, *Carbon N. Y.* 78 (2014) 298–304.
- [36] S. Mammadov, J. Ristein, R.J. Koch, M. Ostler, C. Raidel, M. Wanke, R. Vasiliauskas, R. Yakimova, T. Seyller, Polarization doping of graphene on silicon carbide, *2D Mater.* 1 (2014) 1–10.
- [37] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H.B. Weber, T. Seyller, The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC (0001), *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 122106-1 to 122106-3.
- [38] J. Ristein, S. Mammadov, T. Seyller, Origin of doping in quasi-free-standing graphene on silicon carbide, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 246104-1 to 246104-5.
- [39] S. Ulstrup, J.C. Johannsen, F. Cilento, J.A. Miwa, A. Crepaldi, M. Zacchigna, C. Cacho, R. Chapman, E. Springate, S. Mammadov, F. Fromm, C. Raidel, T. Seyller, F. Parmigiani, M. Grioni, P.D.C. King, P. Hofmann, Ultrafast dynamics of massive Dirac fermions in bilayer graphene, *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014) 257401-1 to 257401-5.

## Capítulo 4

# Técnicas de Caracterização

### 4.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica (AFM, *atomic force microscopy*) é uma técnica onde a análise da superfície de um material é feita através do estudo das interações que ocorrem entre uma sonda e a amostra. Esta sonda é constituída por uma haste que possui em sua extremidade uma ponta com vértice de aproximadamente 10nm de diâmetro [1]. As medidas são realizadas varrendo-se a superfície da amostra com a sonda, onde esta segue “tateando” a amostra e obtendo informações sobre sua topografia.

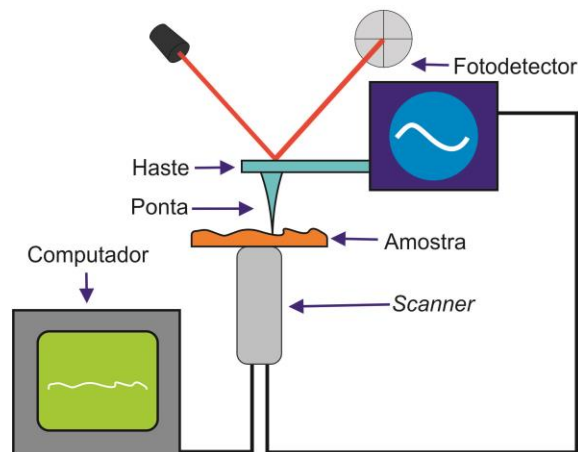
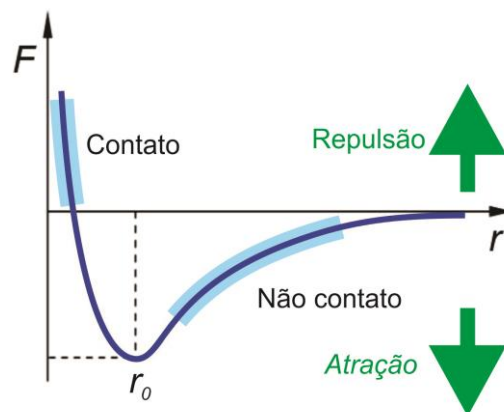


Fig. 4.1: Esquema básico de um AFM. Durante a varredura a ponta sofre interações (atrativa/repulsiva) com a amostra que deflete a haste. Esta deflexão é medida com a ajuda de um laser que incide sobre na parte de traz da haste e é refletido até um fotodetector. A partir da variação da posição do laser sobre o fotodetector dados são coletados por um computador para formar a imagem. O scanner move a amostra através de 3 eixos ortogonais. Tipicamente, a sonda fica parada e a amostra é movida. Adaptado de [2].

A montagem básica de um AFM é mostrada na **Fig. 4.1**. No microscópio utilizado durante este trabalho, a mesa onde está localizada a amostra, denominada *scanner*, é constituída por um piezoelétrico capaz de movimentar a amostra através de 3 eixos ortogonais para realizando a varredura, logo a sonda permanece parada enquanto a

amostra é movimentada pelo *scanner*. Ao interagir com a amostra a sonda é defletida, para cima ou para baixo, um laser incide sobre a parte de traz da haste e é refletido até um fotodetector, este mede a posição de incidência do laser e sua variação devido às deflexões sofridas pela interação sonda/amostra. Em resumo, o *scanner* varre a superfície da amostra que deflete a sonda, o fotodetector coleta dados durante a varredura que são usados por um computador para criar a imagem.

Ao se aproximar ponta/amostra, átomos da ponta interagem com átomos da superfície da amostra. Para uma separação da ordem de algumas dezenas de nanômetros ( $\sim 50$  nm), a força resultante é atrativa, basicamente composta por forças de van der Waals, estas aumentam até que seja atingida uma separação próxima à separação interatômica ( $\sim 0,5$  nm), nesta distância as nuvens eletrônicas das camadas de valência dos átomos pertencentes à ponta/amostra começam a se repelir até que a força resultante se torne repulsiva, a partir deste momento é dito que ponta e amostra estão em contato físico (**Fig. 4.2**) [2]. De acordo com as diferentes interações entre ponta/amostra são definidos três modos mais básicos de operação para produção de imagens por AFM:



**Fig. 4.2:** Dependência da força em função da separação ponta/amostra. Onde  $r_0$  representa a distância interatômica. Adaptado de [2].

**Modo de contato:** neste modo há uma interação repulsiva entre sonda e amostra [2]. Para se formar a imagem é configurada no controlador do AFM uma força ou distância fixa entre haste e amostra. Caso seja mantida a força fixa, a imagem é obtida através da variação do sinal eletrônico que realimenta o sistema para que a força sobre a haste seja mantida constante durante a varredura. Sendo a distância fixa entre sonda/amostra, a imagem é formada pela deflexão da sonda ao interagir com a superfície da amostra, que desvia o laser, formando a imagem (**Fig. 4.3**). O modo de



contato pode exibir altíssima resolução (nível atômico). Em contrapartida, pelo fato da sonda e amostra estarem em contato, pode-se danificar a superfície da amostra [1].

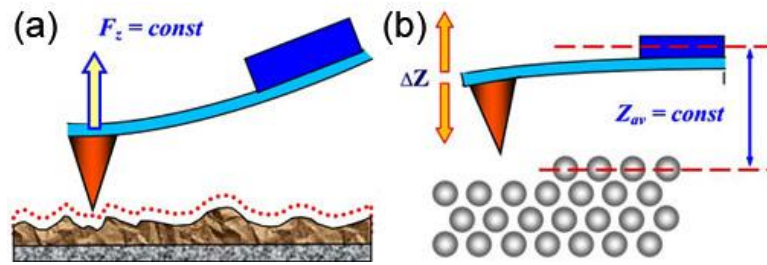


Fig. 4.3: (a) Sonda no modo de força constante. A deflexão da sonda é mantida constante durante toda a varredura e a imagem é formada a partir das variações do sinal elétrico que é aplicado para se manter a deflexão da sonda. (b) Sonda no modo de altura constante. Altura mantida entre amostra/sonda durante a varredura, ao ser atraída/repelida pela superfície a sonda desvia o local de incidência do laser sobre o fotodetector. A imagem é formada a partir das informações colhidas pelo fotodetector. Adaptado de [1].

**Modo de não contato:** realizado na faixa de interação atrativa. Neste modo a haste é colocada para oscilar em pequenas amplitudes ( $\sim 1$  nm) pelo controlador do AFM e, ao se aproximar da superfície, a interação entre sonda/amostra altera sua amplitude de oscilação. Tem-se basicamente uma oscilação forçada da haste amortecida por uma força devido à interação de van der Waals. Neste modo a ponta não toca a superfície da amostra, não havendo o risco de causar danos à mesma [1].

**Modo de contato intermitente (ou semi-contato):** a haste é colocada para oscilar em uma amplitude na faixa de 10 a 100 nm. Ao se passar pelo ponto mais baixo da oscilação (mais próxima à amostra), a haste entra em contato com a amostra (interação repulsiva). Neste caso não se tem apenas a interação de van der Waals, mas também a força elástica de deformação da haste nos pontos onde a sonda entra em contato com a amostra (Fig. 4.4). Neste modo de medida é possível obter simultaneamente a imagem da topografia e a imagem de fase. A fase é medida em relação à frequência aplicada pelo sistema sobre a haste e a frequência de oscilação da ponta, que é alterada pela interação sonda/amostra, materiais diferentes interagem de forma diferente com a sonda. A imagem de fase é de grande utilidade, pois materiais podem ser diferenciados pelo contraste da imagem de fase, mesmo sendo imperceptível à variação de altura da amostra, pode-se obter informações sobre a composição da superfície a partir da imagem de contraste de fase [1,2].

Para realizar caracterizações topográficas das amostras utilizadas neste trabalho usou-se o AFM Solver (NT-MDT) no modo de semi-contato. A superfície das amostras possuíam variações de altura de algumas dezenas de nanômetros, e as

medidas eram realizadas a fim de se determinar como os tratamentos térmicos estavam agindo sobre a amostra.

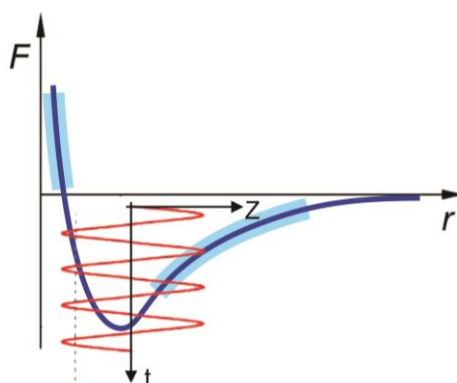


Fig. 4.4: Em vermelho a representação da oscilação da haste no tempo. Haste oscila fazendo com que a ponta passe por regiões de contato e não contato durante a varredura. Adaptado de [1].

Os parâmetros configurados para a obtenção das imagens foram de magnitude de oscilação 15, e *setpoint* 10.000 nA. O *setpoint* indica o quanto a ponta é apertada sobre a superfície durante a oscilação. Imagens foram realizadas com uma velocidade de varredura entre 10 a 50  $\mu\text{m/s}$ , obtendo-se 512 pontos de largura e altura. Algumas imagens são apresentadas na Fig. 4.5.

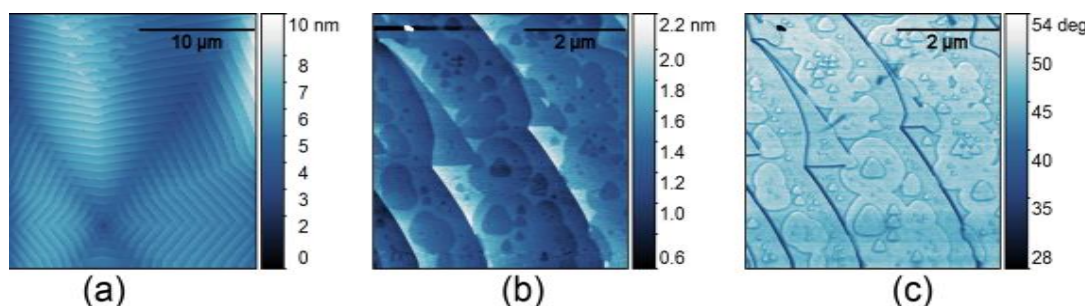
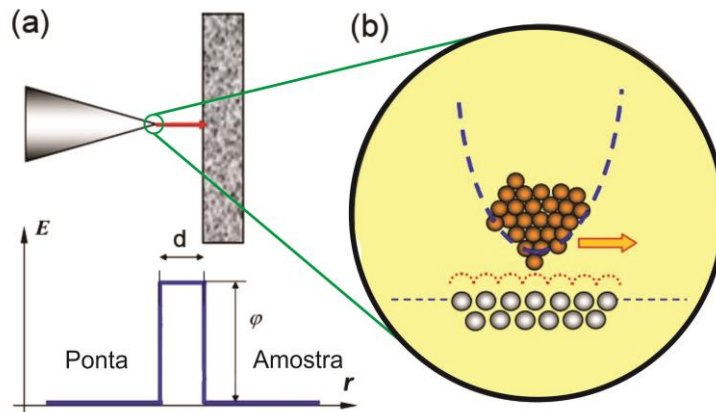


Fig. 4.5: (a) e (b) Imagens de topografia de substratos submetidos ao H-E. (c) Fase relativa a imagem em (b).

## 4.2 MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO

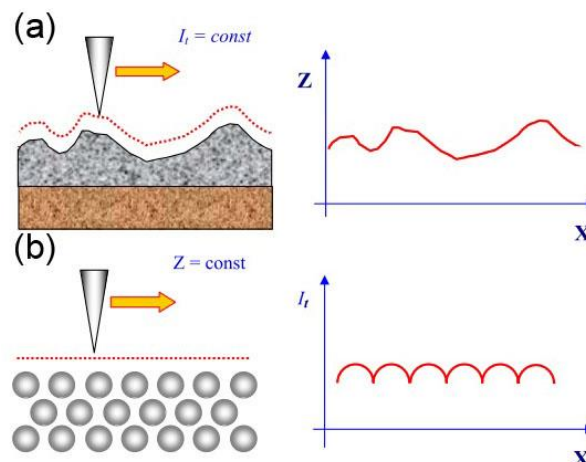
A microscopia de tunelamento (STM, *scanning tunneling microscopy*) foi a primeira microscopia por sonda desenvolvida. Tem como fundamento o fenômeno quântico de tunelamento, onde partículas podem atravessar barreiras de potencial mesmo possuindo energia menor que o máximo do potencial [3]. No caso do STM, elétrons tunelam entre sonda e amostra (Fig 4.6(a)). A sonda que realiza a varredura é preparada de maneira que tenha poucos átomos no seu vértice. A resolução das

imagens depende diretamente da qualidade da ponta, sendo que a ponta ideal possui apenas 1 átomo no vértice (**Fig. 4.6(b)**). Para que seja estabelecida uma corrente de tunelamento um potencial deve ser aplicado entre sonda e amostra aumentando a energia de Fermi dos elétrons facilitando o tunelamento através do potencial. O sinal do potencial determina se a corrente tunela da amostra para ponta ou o contrário [1].



**Fig. 4.6:** (a) Representação da separação “d” entre sonda/amostra. Onde  $\phi$  é a barreira de potencial que os elétrons devem tunelar. (b) Zoom da ponta do STM com sua forma esperada. Adaptado de [1].

As imagens podem ser formadas mantendo a corrente de tunelamento constante, e o sistema do STM grava qual foi a variação no tamanho do piezoelétrico (através da tensão aplicada sobre ele) para manter essa corrente durante a varredura (**Fig. 4.7(a)**). Outra forma de se obter a imagem é mantendo a separação entre sonda/amostra constante, nesta a imagem será formada a partir da variação da corrente de tunelamento durante a varredura, que é proporcional à topografia da amostra (**Fig. 4.7(b)**) [1,4].



**Fig. 4.7:** (a) Corrente mantida constante, a informação coletada pelo equipamento é sobre a variação de tamanho do piezoelétrico durante a medida para manter a corrente, que é proporcional a

topografia da amostra. (b) Altura constante, o sistema coleta a variação da corrente de tunelamento durante a varredura para formar a imagem. Adaptado de [1].

### ESPECTROSCOPIA DE TUNELAMENTO

Outra técnica importante desenvolvida através do mesmo equipamento é a espectroscopia de tunelamento (STS, *scanning tunneling spectroscopy*). Esta é capaz de investigar as propriedades eletrônicas da amostra em uma região bem próxima de onde a ponta está em contato de tunelamento. As propriedades medidas dependem basicamente da distribuição de energia dos elétrons da amostra. Se a tensão é aumentada positivamente os elétrons da banda de condução da ponta tunelam para a amostra. Na medida de STS a sonda é mantida parada a uma distância fixa da amostra e, então, o potencial é variado, tipicamente em uma faixa de -1V até 1V. A corrente de tunelamento depende da estrutura eletrônica da ponta e da amostra, que é dada por [1,5,6]:

$$I = \int_0^{eV} A \cdot D(E) f_p(E) \rho_p(E) \rho_s(E) (1 - f_s(E)) dE \quad (4.1)$$

onde  $A$  é uma constante,  $D(E)$  é a transparência da barreira,  $f_p(E)$  e  $f_s(E)$  a distribuição de Fermi respectivamente para ponta e amostra e  $\rho_p(E)$  e  $\rho_s(E)$  a densidade de estados respectivamente para ponta e amostra. Considerando uma barreira quadrada e que a densidade de estados da ponta seja praticamente constante próximo ao nível de Fermi, pode-se determinar aproximadamente a densidade de estados da amostra  $\rho_s(E)$  a partir de [1,5,6]:

$$\rho_s(eV) \approx \frac{dI}{dV} \quad (4.2)$$

As medidas deste trabalho foram realizadas em um equipamento da *nanosurf*, em atmosfera ambiente. A qualidade das pontas usadas era testada sobre uma amostra de grafite, cujos padrões já são conhecidos. Entretanto, devido à alta sensibilidade do equipamento, qualquer vibração ocorrida na sala é capaz de interferir na qualidade das imagens.

As medidas em STM/STS foram realizadas em amostras de MLG crescidas sobre substratos de SiC isolantes. Para que uma corrente de tunelamento fosse estabelecida, foi necessário o uso de uma fita condutora (fita de carbono) ligando o grafeno à mesa do *scanner* do STM para que o circuito fosse fechado. As medidas foram realizadas com a corrente de tunelamento variando entre 0,5 a 2nA e o potencial entre ponta/amostra foi variado entre 0,2 a 1V. Estes parâmetros de medida eram alterados com o objetivo de se obter imagens mais nítidas e variavam de amostra para amostra

(Fig. 4.8). Para potenciais mais baixos que os citados, imagens das BLG não puderam ser obtidas, pois a corrente de tunelamento não pode ser estabelecida. Como consequência, algumas vezes, a ponta da sonda tocou a amostra sem que ocorresse a corrente de tunelamento. Esse fato indica que as tensões menores que 0,2V podiam estar dentro de um possível intervalo de *gap* das bicamadas.

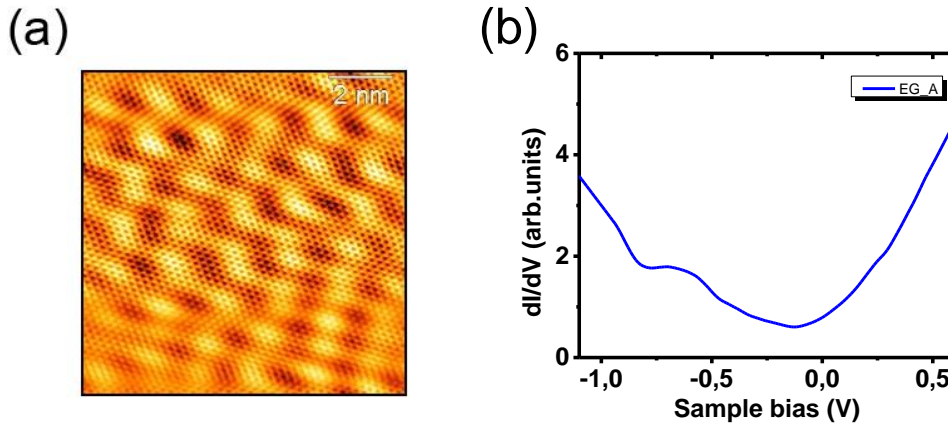


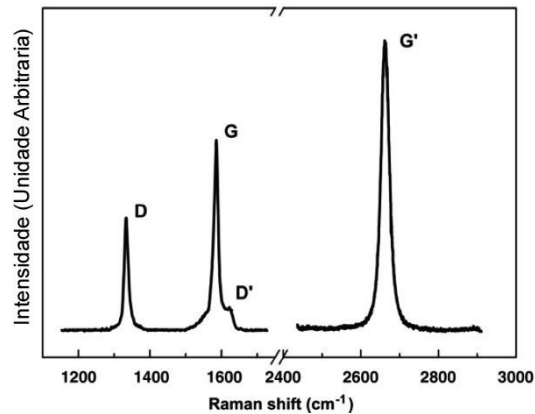
Fig. 4.8: Amostra EG\_A. (a) Imagem de topografia mostrando padrões da interferência para MLG (parâmetros 1,5 nA 800 mV). (b)  $\rho_s(V)$  em função da tensão aplicada na amostra.

### 4.3 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma poderosa técnica para o estudo da composição química e estrutural de materiais. A técnica consiste em incidir um feixe de laser sobre a amostra e estudar o feixe espalhado. Cada material possui modos vibracionais (fônons) característicos, que dependem dos elementos químicos que o compõe e do seu arranjo estrutural. O efeito Raman é o estudo de fótons espalhados de forma inelástica pelos modos vibracionais do material o espalhamento que ocorre de forma elástica, ou seja, sem variação na energia, é conhecido como espalhamento Rayleigh. No espalhamento inelástico, a energia do fóton espalhado pode ser maior ou menor que a energia do fóton incidente, sendo que esta variação de energia relacionada à energia dos fônons do material. Se o fóton incidente  $E_i$  perde energia, um fônon é emitido na rede, e o fóton espalhado  $E_s$ , possui energia menor que o incidente, neste caso é dito que ocorreu um processo Stokes. Para o caso em que o fóton espalhado é mais energético que o incidente, então ocorre a absorção de um fônon da rede, este evento é chamado anti-Stokes, e sua conservação de energia é dada por **Eq. 1.4**, onde o sinal negativo representa o processo Stokes e positivo anti-Stokes [7,8].

$$E_s = E_i \pm E_{\text{fônon}} \quad (4.1)$$

O espectro Raman de um material normalmente é apresentado como a intensidade do feixe espalhado (contagens do número de fótons) em função do deslocamento do número de onda do fóton espalhado em relação ao incidente. O espectro do grafeno apresenta tipicamente 3 picos principais, conhecidos como pico D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ), pico G ( $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$ ) e o pico 2D (ou G') ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ), como é ilustrado na **Fig. 4.9** [7].



**Fig. 4.9:** Espectro Raman característico do grafeno, onde pode-se observar os picos D, G e 2D. Adaptado de [7].

Os fônons existentes para os dois átomos de carbono da célula unitária são classificados como fônons de modo acústico (A) ou óptico (O), sendo 3 de cada tipo. Um fônons “A” e um “O” dos citados, possui vibração perpendicular ao plano, (*o, out of plane*) da célula unitária do grafeno. Os dois modos restantes (de ambos os tipos) possuem vibração no plano (*i, in-plane*), que são classificadas, em relação ao vetor que liga os átomos de carbono da célula unitária, como longitudinais (L) ou transversais (T). Formando, então, o conjunto de 6 modos vibracionais, oTA, oTO, iTA, iTO, LA e LO. No espalhamento Raman a radiação excita um elétron, criando um par elétron buraco, o elétron pode ser espalhado por fônons, dando origem a diferentes picos no espectro Raman, que, no caso do grafeno, são gerados basicamente pelos seguintes espalhamentos: o pico G é associado a fônons iTO e LO com energia próxima ao ponto  $\Gamma$  (centro da zona de Brillouin), este é o único pico diretamente originado por um espalhamento de primeira ordem. O elétron é excitado, sofre um pequeno espalhamento e se recombina ao buraco; o pico D é devido a um espalhamento de segunda ordem no qual um elétron próximo ao ponto  $K$  é excitado e, então, é espalhado elasticamente por um defeito até um nível próximo a  $K'$  e em seguida ele é espalhado inelasticamente de volta para um estado próximo a  $K$  por um fônons iTO, se recombina ao buraco. Assim como o pico D, o pico 2D é gerado por um processo envolvendo dois espalhamentos, mas neste caso, ambos espalhamentos são inelásticos e causados por fônons iTO. Na **Fig. 4.10** são ilustrados os espalhamentos [7].



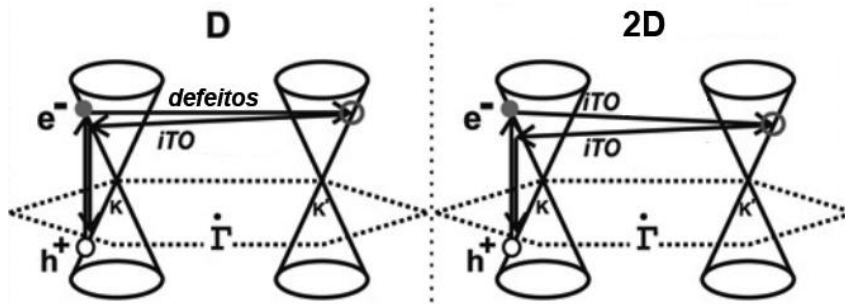


Fig. 4.10: Principais espalhamentos por ressonância dupla sofridos pelos elétrons na formação dos picos D e 2D. Adaptado de [7].

Para o caso de bicamadas empilhadas de forma AB, o pico 2D é formado por 4 principais tipos de espalhamentos, que ocorrem devido a sua dispersão energética. Sendo  $\pi_1$  e  $\pi_2$ , as bandas de valência e  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$  as bandas de condução para a bicamada, as regras de seleção para absorção de luz mostram que a contribuição dos elétrons excitados de  $\pi_2$  para  $\pi_2^*$  e  $\pi_1$  para  $\pi_1^*$  são muito maiores que as de  $\pi_2$  para  $\pi_1^*$  e  $\pi_1$  para  $\pi_2^*$ . Desta forma, para elétrons excitados próximos a  $K$  existem 2 possíveis espalhamentos, de  $\pi_1^*$  em  $K$  para  $\pi_1^*$  em  $K'$  ou de  $\pi_1^*$  em  $K$  para  $\pi_2^*$  em  $K'$ . As mesmas possibilidades ocorrem para elétrons excitados até a banda  $\pi_2^*$ . Os processos são ilustrados na Fig. 4.11(a) e (b) [7,9]. Desta forma, neste processo, o fóton incidente pode perder energia de quatro formas (e valores) distintas. Assim, para a bicamada de grafeno AB, o pico 2D passa a ser a soma de quatro picos distintos, cada um relacionado a um dos processos de espalhamento, conforme ilustrado na Fig. 4.11 (c).

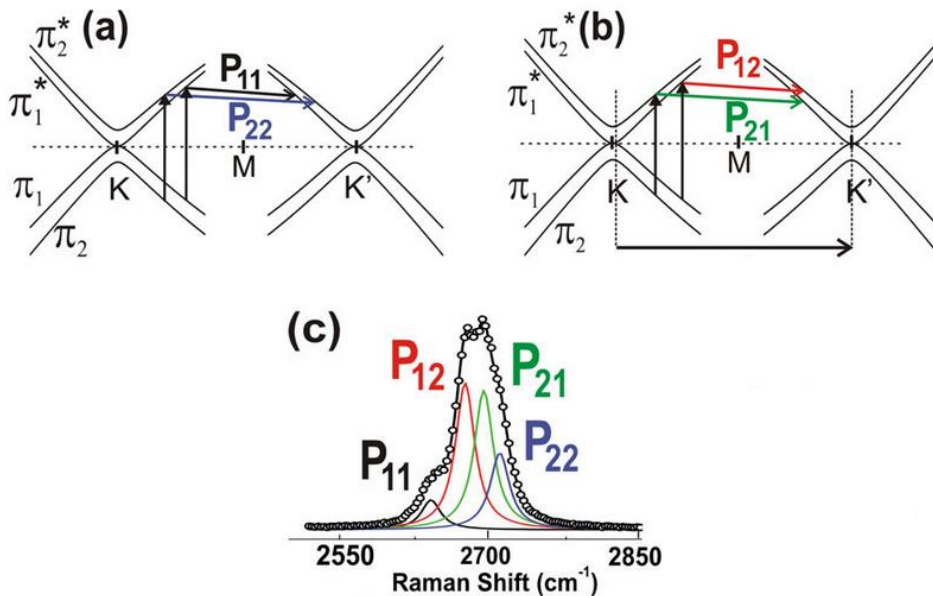


Fig. 4.11: (a) Elétrons excitados em  $K$  e espalhados para a mesma banda em  $K'$ ,  $\pi_1^* \rightarrow \pi_1^*$  e  $\pi_2^* \rightarrow \pi_2^*$ . (b) Elétrons excitados em  $K$  e espalhados para bandas invertidas em  $K'$ ,  $\pi_1^* \rightarrow \pi_2^*$  e  $\pi_2^* \rightarrow \pi_1^*$ . Em (c) temos as quatro componentes do pico 2D e suas relações com as transições ilustradas em (a) e (b). Adaptado de [9].

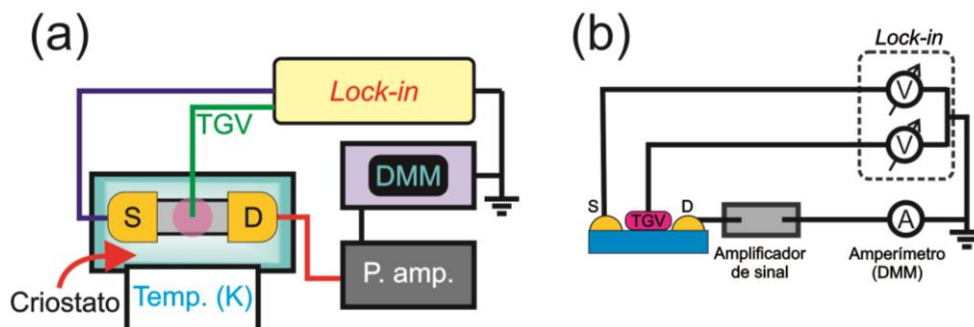
As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um espectrômetro DILOR XY com monocromador triplo a partir do espalhamento de um laser de gás de Ar/Kr, com comprimento de onda de  $514,5 \text{ nm}^{-1}$ . Outro parâmetro estabelecido foi que as medidas em torno do pico 2D fossem integradas por 15 minutos e as em torno do pico G por 5 minutos.

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA

Para realizar as medidas de caracterização eletrônica usou-se um rack de equipamentos, sendo este composto por:

- *Lock-in Amplifier* (SR830 DSP, *Stanford Reaseach Systems*)
- *digital multimeter* (**DMM**, *HP*)
- Pré amplificador de corrente
- Controlador de temperatura

O esquema da montagem experimental pode ser visto na **Fig. 4.12**. O canal S-D está representando o canal de grafeno de uma amostra. Em rosa sobre este canal tem-se um *top-gate*. Os equipamentos foram utilizados da seguinte forma. O *lock-in* foi utilizado no modo de tensão contínua, através dele aplica-se uma tensão sobre o canal S-D, através de S ou TGV. Devido à tensão aplicada uma corrente  $I_{sd}$  é estabelecida através de S-D e o DMM foi usado para medir esta corrente. O pré-amplificador modula o sinal para uma leitura mais precisa do DMM.



**Fig. 4.12:** (a) Esquema da montagem experimental para a caracterização elétrica das amostras. Usou-se um *lock-in* para aplicar tensão sobre o canal condutor S-D, que está representando o canal de grafeno e sobre o *top-gate*, constituído de um gel iônico. O sinal é amplificado no pré-amplificador e leituras da corrente são realizadas pelo DMM. O criostato é composto de duas câmaras não interligadas, uma delas está localizada a amostra e, a outra, é usada para resfriar a amostra com nitrogênio ou hélio (através de contato térmico). (b) Esquema do circuito elétrico da montagem apresentada em (a).

A câmara do criostato é dividida em uma parte onde está localizado o canal condutor e, outra parte, que está em contato térmico com a amostra. Nesta última foi



injetado nitrogênio líquido para abaixar a temperatura durante a realização das medidas. Durante todo o procedimento a amostra fica em vácuo ( $\sim 10^{-5}$  mbar), para evitar condensação de água em sua superfície.

As medidas no criostato foram todas tomadas em vácuo, mesmo quando estas não eram realizadas em baixa temperatura. A temperatura mínima atingida pelo sistema foi de 80 K, que é aproximadamente a temperatura do nitrogênio líquido. Entretanto, as medidas realizadas em ar foram feitas em uma *probe station*, desenvolvida pelo estudante de iniciação científica Vinícius Ornelas. A montagem experimental é exatamente a mesma apresentada na **Fig. 4.12**, diferindo apenas pela ausência do criostato.

Através das tensões aplicadas pelo saída TGV do *lock-in* sobre o *top-gate* pode-se induzir portadores sobre o canal S-D. Desta forma, as medidas realizadas durante este trabalho foram: dependência da corrente  $I_{sd}$  em relação ao TGV para um valor fixo de da tensão em S. Através desta curva podemos obter o ponto de neutralidade (ponto de Dirac) do canal S-D; Medidas da dependência da curva  $I_{sd} \times S$  para diferentes valores de TGV.

Basicamente a estratégia usada para se observar uma abertura de gap é, determinar-se o ponto de Dirac  $E_D$  e realizar a medida da curva  $I_{sd} \times S$  para TGV igual a  $E_D$ . Mais descrições sobre como os dispositivos são preparados e quais as dificuldades podem ser encontradas ao se realizar as medidas aqui descritas serão apresentados nos capítulos seguintes.

## REFERÊNCIAS

- [1] V.L. Mironov, *Fundamentals of scanning probe microscopy*, Nizhniy Novgorod, 2004.
- [2] B.R.A. Neves, J.M.C. Vilela, M.S. Andrade, *Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução*, *Cerâmica*. 44 (1998) 212–219.
- [3] D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Pearson Prentice Hall, 2005.
- [4] S. Lounis, *Theory of Scanning Tunneling Microscopy*, Arxiv. (2014) C6.1 to C6.38.
- [5] J. Tersoff, *Method for the calculation of scanning tunneling microscope images and spectra*, *Phys. Rev. B*. 40 (1989) 11990–11993.
- [6] J. Tersoff, D. Hamann, *Theory and application for the scanning tunneling microscope*, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1998–2001.
- [7] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene*, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87.
- [8] C.F. Leite, *Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- [9] D.L. Mafra, J. Kong, K. Sato, R. Saito, M.S. Dresselhaus, P.T. Araujo, *Using the G' Raman cross-section to understand the phonon dynamics in bilayer graphene systems*, *Nano Lett.* 12 (2012) 2883–2887.

## Capítulo 5

# Preparação de amostras

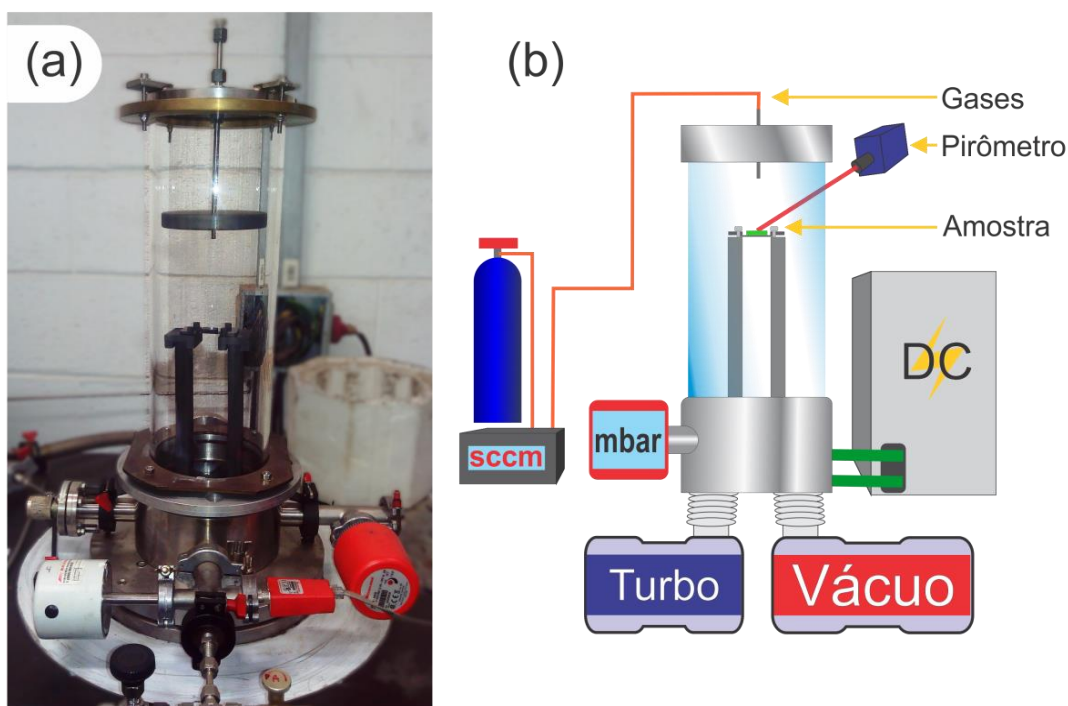
### 5.1 INSTRUMENTAÇÃO DO FORNO

Para a produção de grafeno epitaxial de alta qualidade sobre carbetto de silício é necessário uma alta precisão no controle dos parâmetros envolvidos na decomposição térmica do SiC. Além disso o tratamento de *H-etching* e alguns processos de limpeza ocorrem em altas temperaturas (~1500 °C). Para estes fins foi projetado e construído, durante o trabalho apresentado nesta dissertação, um forno com todos dispositivos necessários para realizar os procedimentos citados acima.

O crescimento de MLG sobre SiC através da decomposição térmica ocorre de forma mais controlada e homogênea sobre a face do Si (0001) e este inicia para temperaturas em torno de 1100 °C. Durante o processo de crescimento é necessário que se possa aquecer e resfriar o substrato, manter o controle da pressão e mistura de gases da atmosfera, isto porque o crescimento de MLG é extremamente sensível a variações de temperatura, gradientes térmicos, fluxo de gás, composição da atmosfera e pressão [1]. Em resumo, para se realizar o crescimento do grafeno epitaxial, bem como o *H-etching* e limpeza do substrato de SiC se faz necessário um forno capaz de variar rapidamente a temperatura entre ambiente e 1800°C, ter controle com precisão da pressão e mistura de gases envolvidos no processo [1–3].

Como primeiro passo para obtenção das amostras de MLG, os esforços foram concentrados na fabricação do forno. A câmara onde os processos acontecem é formada por um tubo de quartzo cilíndrico e uma base de aço (**Fig. 5.1**). O sistema de aquecimento foi fabricado no laboratório, é composto por peças de grafite por onde a corrente é conduzida até um cadinho, também de grafite, preparado manualmente. O quartzo é fixado sobre a base de aço, que está apoiada em uma mesa, sendo através dessa base que as conexões para os medidores de pressão, assim como conexões para bombas de vácuo e passadores elétricos de cobre são feitas. Para a troca de amostras é necessário que o tubo de quartzo seja removido. Para facilitar esta tarefa, uma adaptação na forma com que o tubo é preso à base foi realizada. Atualmente, uma chapa de metal é pressionada através de 4 parafusos, comprimindo assim, um *o-ring* de viton contra o quartzo. A parte superior do quartzo possui uma tampa de aço na qual

a vedação também é feita pressionado o *o-ring* entre o quartzo e a tampa. A entrada de gases inicialmente era realizada através de uma conexão na tampa superior do quartzo, como ilustrado em **Fig. 5.1(b)**. Duas linhas de gases chegavam até o sistema, uma de Ar e outra de H<sub>2</sub> (estas têm seus fluxos controlados através de fluxômetros de massa). Para o bombeamento de vácuo do sistema usam-se duas bombas: uma bomba turbo, que opera com uma bomba de apoio seca, e uma bomba mecânica, o sistema opera com uma pressão base da ordem de  $1 \times 10^{-5}$  mbar, sendo a pressão medida por 2 medidores, um *pirani* e um de catodo frio. As bombas de vácuo (turbo e mecânica) são conectadas à base através de entradas diferentes, assim, durante os processos que ocorrem em pressão atmosfera, fecha-se a válvula da bomba turbo e gases são inseridos a fluxo constante na câmara. Ao se atingir a pressão desejada, regula-se, através de uma válvula agulha manual a sucção da bomba mecânica para que a pressão interna seja constante. Para uma leitura precisa da pressão, próxima a 900 mbar, é utilizado um medidor de membrana capacitiva (Baratron). A leitura da temperatura sobre a superfície da amostra (ou do cadinho) dentro da câmara é feita através de um pirômetro de infravermelho.

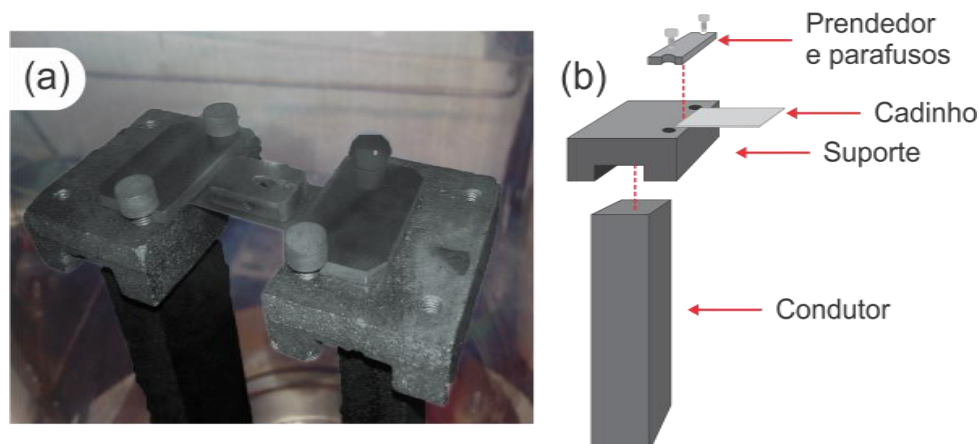


**Fig. 5.1:** (a) Foto da câmara do forno desenvolvido. (b) Esquema da câmara com equipamentos acoplados: Fonte DC, Pirômetro, Medidor de pressão, bombas para vácuo e controlador de gases.

Na literatura são apresentados fornos de aquecimento indutivo [2,4], mas a única fonte disponível para o desenvolvimento do forno neste trabalho foi uma fonte de corrente contínua, deste modo, usou-se uma unidade de aquecimento resistivo

(cadinho), que desde o início do seu desenvolvimento foi capaz de operar em temperaturas próximas a 1500 °C. A montagem do circuito elétrico do forno-fonte é feita por fios de cobre que levam a corrente até a câmara do forno, e o circuito dentro do forno é feito pelas peças de grafite citadas, sendo estas: cadinho, condutores, suporte, parafusos e prendedores (**Fig. 5.2**). O cadinho é moldado para possuir uma resistência muito maior que os condutores, assim a maior parte da potência aplicada pela fonte é dissipada sobre ele. As conexões foram projetadas de maneira que o cadinho ficasse no meio do tubo de quartzo que possui 55 cm de altura e 20 cm de diâmetro.

No decorrer do trabalho vários aperfeiçoamentos sobre toda a estrutura do forno foram realizados, tais como o sistema de vedação, os contatos e dimensões das peças resistivas e nas tubulações de gás. Ao se operar o forno em alta temperatura (~1500 °C), o quartzo atingia temperaturas da ordem de 150 °C. Por precaução, foram acoplados 4 *coolers* em torno do quartzo para melhorar o seu resfriamento. Após esta implementação a temperatura sobre o quartzo caiu para aproximadamente 80 °C. Além disso, instalaram-se dois escudos de grafite dentro da câmara para evitar o aquecimento da tampa e da base visto que maior parte do calor é transmitido através de radiação. Um destes entre o cadinho e a tampa superior e, o outro, entre o cadinho e tampa inferior, fazendo com que a temperatura caísse de 120 °C para 60 °C.



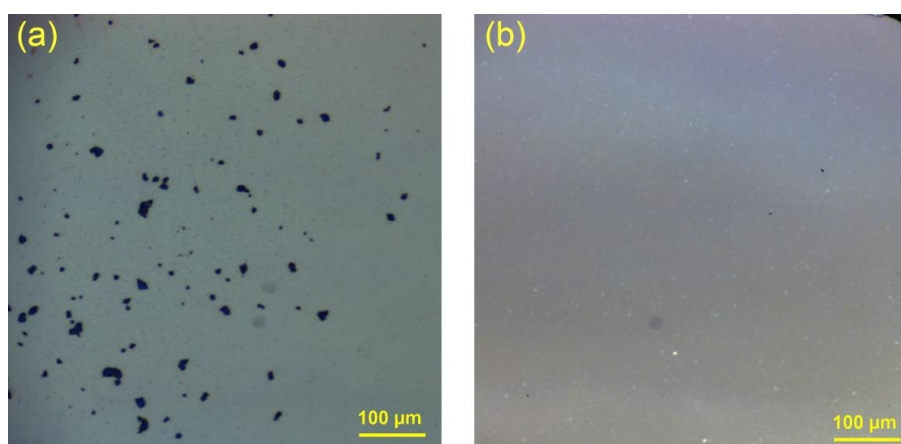
**Fig. 5.2:** (a) Montagem do circuito presente dentro da câmara. Todas as peças são confeccionadas de grafite. O cadinho utilizado possui aproximadamente 250 µm de espessura. (b) Esquema de como os contatos são conectados.

## 5.2 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Na realização deste trabalho foram utilizados substratos de carbetto de silício 4H-SiC comercializados pela MTI Corporation. Estes possuem 260 µm de espessura, dopagem tipo-n e são polidos mecanicamente apenas na face SiC(0001). Os *wafers* utilizados como substrato para o crescimento das amostras possuem impurezas orgânico/inorgânicas, bem como oxidação, com objetivo de remover qualquer tipo de

contaminante que possa gerar alguma característica não desejada sobre as amostras deve se realizar um processo de limpeza sobre estes.

O procedimento para a remoção de contaminantes orgânicos, assim como de partículas inorgânicas, frequentemente utilizado é, uma limpeza química a base de solventes com a ajuda de um agitador ultrassônico. Os substratos são mergulhados em solventes e levados ao agitador de ultrassom [3,5,6], onde permanecem por 10 minutos em cada uma das soluções, acetato de n-Butila ( $C_6H_{12}O_2$ ), acetona e álcool isopropílico e, então, são mergulhados em água deionizada e secos com jato de  $N_2$ . O objetivo de se usar n-Butila e acetona é remover qualquer impureza orgânica; o álcool é utilizado a fim de remover qualquer resto de acetona da superfície que possa secar sobre a amostra e gerar características indesejadas e a água deionizada para impedir que o mesmo aconteça com o álcool.



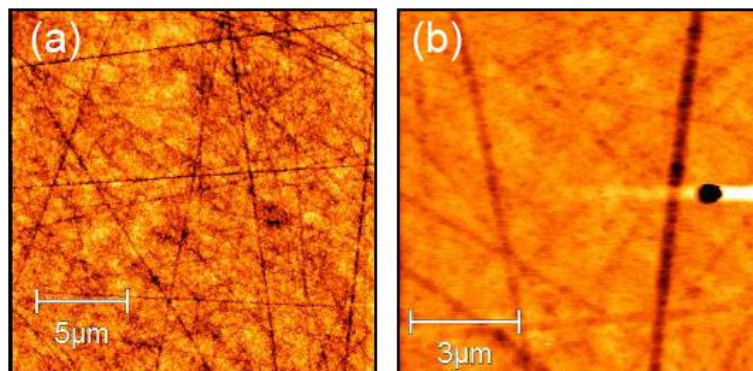
**Fig. 5.3:** (a) Substrato limpo apenas com acetona e álcool isopropílico. Vários resíduos (orgânicos/inorgânicos) podem ser observados sobre a superfície do substrato. (b) Substrato limpo com procedimento químico e em câmara de plasma.

A princípio apenas acetona e álcool isopropílico foram utilizados, entretanto percebeu-se que os substratos utilizados possuíam algum tipo de impureza macroscópica que este procedimento não era capaz de remover, conforme mostrado na **Fig. 5.3(a)**. A partir de então, introduziu-se o acetato de n-Butila no procedimento descrito acima. Em casos que os procedimentos químicos de limpeza não eram suficientes, o substrato era submetido a uma limpeza em uma câmara de plasma (**RIE**, *Reacting Ion Etching*). Após secas, as amostras eram levadas para a câmara de plasma de  $O_2$  por 10 minutos, resultando em uma limpeza satisfatória (**Fig. 5.3(b)**). Outro procedimento testado para a limpeza foi o uso de ácido fluorídrico (HF). Durante os testes, alguns substratos foram limpos no HF e o resultado foi similar ao da limpeza descrita acima, mas devido aos riscos durante o manuseio deste ácido optou-se pelo primeiro método.

### 5.3 TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DOS SUBSTRATOS

As superfícies dos substratos utilizados possuem ranhuras devido ao polimento mecânico, que podem ser vistos na **Fig. 5.4 (a)**. Para remover as ranhuras foi realizado o tratamento *H-etching*, este é capaz de remover as ranhuras e simultaneamente deixar a superfície dos substratos com terraços atômica e planos, [7].

A eficácia do tratamento depende da quantidade de hidrogênio que reage com a superfície do substrato e da temperatura este ocorre. Vários testes foram realizados a fim de se determinar os melhores parâmetros para o *H-etching* no forno desenvolvido. Inicialmente foram configurados parâmetros baseados nos experimentos conhecidos da literatura [2,7,8]. Nos primeiros testes os substratos foram submetidos a 1400 °C por 15 minutos em uma atmosfera formada por 10 % de hidrogênio e 90 % de argônio (fluxo de 50 sccm de H<sub>2</sub> e 450 sccm Ar) a uma pressão de 900 mbar. O resultado mostrou que o *H-etching* nessas configurações não foi eficaz, como pode ser visto na **Fig. 5.4 (b)**. Após o processo, as ranhuras não foram removidas, assim como nenhum degrau foi observado pelas medidas.



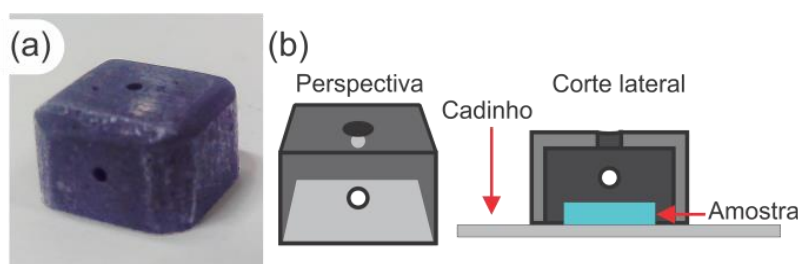
**Fig. 5.4:** (a) Imagem de AFM da superfície do SiC após limpeza química, antes de ser submetido ao *H-etching*. Ranhuras devido a polimentos mecânicos podem ser observadas claramente. (b) Imagem do substrato após o *H-etching* realizado a 1400 °C por 15 min com atmosfera possuindo 10 % de hidrogênio e pressão de 900 mbar. Como pode ser visto, a topografia da amostra não sofreu quase nenhuma alteração após *H-etching*.

Como esperado, devido à geometria e o funcionamento do forno serem diferentes dos citados na literatura, os parâmetros precisos para o tratamento também o seriam. Partindo dos parâmetros descritos acima, uma série de testes foi realizada variando-se os parâmetros de temperatura, mistura de gases, pressão e tempo do aquecimento (*annealing*). Dois possíveis problemas que podem ter influenciado para que não ocorresse o *H-etching* foram: a mistura de gases, que poderia estar deixando o hidrogênio muito diluído, fazendo com que pouco hidrogênio interagisse com a



superfície da amostra, ou, a temperatura para que ocorresse o *H-etching* ainda não havia sido atingida.

A partir de alguns testes, constatou-se que, provavelmente, o fluxo de gás entrando pelo topo da câmara resfriava a superfície do substrato, pois este estava localizado diretamente sobre a amostra (**Fig. 5.1(b)**). A transparência do SiC dificulta a leitura realizada pelo pirômetro, deste modo não era possível obter precisamente a temperatura da superfície do substrato. Outro problema que também ocorria era que, ao aquecer rapidamente o substrato, este se movia sobre o cadinho e, por vezes, caía. Para resolver estes dois problemas uma peça foi adaptada ao forno: uma caixinha de grafite com furos por onde o gás poderia passar e que também podia manter a amostra na região central do cadinho (**Fig.5.5**).



**Fig. 5.5:** (a) Foto da caixinha de grafite. (b) perspectiva e corte lateral. A caixinha possui altura de 10 mm e lados de 14 mm, e 3 furos para entrada/saída de gás, sendo que pelo topo é possível fazer a leitura da temperatura diretamente sobre o substrato. Além de diminuir o fluxo de gás diretamente sobre a amostra, essa caixinha impede a sua movimentação.

Após a adaptação de uma caixinha mais prática, na qual o pirômetro pode ser focado diretamente sobre a amostra, e se aumentar a distância entre a entrada de gás e o cadinho, pôde-se otimizar os parâmetros do *H-etching*. Atualmente, para este processo, usa-se: 1650 °C por 10 minutos, atmosfera de 20 % de hidrogênio e 80 % de Argônio, fluxo de 100 sccm H<sub>2</sub> e 400 sccm de Ar e pressão de 850 mbar. Desta forma, as ranhuras são removidas completamente e a superfície passa a apresentar degraus com terraços atômicamente planos. A altura medida é de aproximadamente 1nm, que é a altura esperada (Altura da célula unitária) para o 4H-SiC [1,7]. Os terraços dos degraus têm aproximadamente 0,5 µm e largura, variando de acordo com o *miscut* do substrato. Pode-se observar na **Fig. 5.6 (a)** imagens de AFM de uma superfície tipicamente encontrada após o tratamento, onde notam-se os degraus ordenados e terraços atômicamente planos. A regularidade na altura dos degraus é observada na **Fig. 5.6 (b)**.

Além dos processos de limpeza química descritos na seção anterior, antes de iniciar o H-etching, a amostra é aquecida em vácuo (pressão 1 x 10<sup>-5</sup> mbar) por 15 minutos a 850 °C para que sejam removidas impurezas adsorvidas em sua superfície.



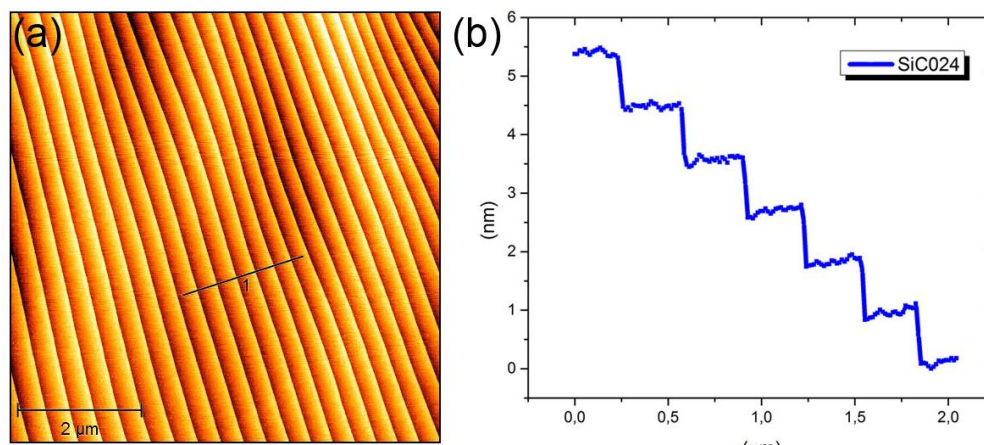


Fig. 5.6: (a) Imagem de AFM de uma área de aproximadamente  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  da superfície SiC(0001) de um substrato de 4H-SiC após o tratamento otimizado de *H-etching*. É possível ver a superfície do SiC coberta por degraus. (b) Perfil da linha 1 (em preto) disposta na região central da imagem.

Conforme apresentado anteriormente, a pressão típica durante os processos é de 900 mbar. Optou-se por uma pressão ligeiramente mais baixa, 850 mbar, em decorrência da pressão atmosférica da região. No Campus Pampulha da UFMG a pressão típica é em torno de 930 mbar. Então, por questões de segurança, principalmente ao se utilizar hidrogênio na mistura dos gases, a pressão foi reduzida.

## 5.4 CRESCIMENTO DE GRAFENO EPITAXIAL

Depois de estabelecidos parâmetros reproduzíveis para o *H-etching* iniciou-se a procura por condições ótimas para o crescimento de grafeno epitaxial no nosso sistema. Este processo normalmente ocorre em temperaturas superiores às usadas para o *H-etching* [1,2,9]. Conforme discutido no capítulo 3, para se obter EG de alta qualidade, ou seja, com uma única camada homogênea sobre todo o substrato, o crescimento deve ocorrer em atmosfera inerte, com a pressão próxima a pressão atmosférica (cerca de 900 mbar), a qual normalmente é estabelecida por argônio [1].

Nos primeiros experimentos tentou-se reproduzir crescimentos com parâmetros encontrados na literatura [1,2]. Tendo ciência de que as temperaturas de trabalho no forno por nós desenvolvido deviam ser mais altas do que as encontradas na literatura, configuraram-se então os parâmetros da seguinte maneira: temperatura 1700 °C por 15 minutos, atmosfera 100% Argônio com fluxo de 500 sccm e pressão de 850 mbar. Mesmo as amostras tendo a topografia bem alterada pelo procedimento, o que nos levaria a esperar uma grafitização do SiC, quando medidas por espectroscopia Raman

apenas picos relacionados ao SiC foram observados. Nenhum sinal relacionado a estruturas formadas por carbono pode ser determinado. Uma provável causa seria a existência de oxigênio na câmara devido a algum vazamento ou peça contaminada, ou, ainda, a temperatura poderia estar abaixo da temperatura ideal para a formação do grafeno.

Por não encontrar indícios de vazamentos tentou-se aumentar a temperatura de trabalho. Como a corrente que atravessa os cabos de cobre que conectam a fonte ao forno já operavam no limite técnico de segurança dos passantes elétricos da câmara, adaptações como aumentar o comprimento e diminuir a largura e espessura do cadinho foram realizadas para que temperaturas mais altas pudessem ser atingidas. O cadinho de grafite possuía 300  $\mu\text{m}$  de espessura, 23 mm de largura e comprimento e 25 mm, de modo que uma corrente de cerca de 160 A produzia uma temperatura de aproximadamente 1700 °C. Essas dimensões foram escolhidas para evitar gradientes de temperatura sobre os substratos, que devem ter até 10 x 10 mm<sup>2</sup>. O cadinho atual foi fabricado com, comprimento de 27 mm, largura de 16 mm e espessura de 250  $\mu\text{m}$ . Desta maneira, temperaturas até 1800 °C são atingidas com correntes de 120 A. Esta redução na corrente, além de ser mais segura, inibe o aquecimento excessivo das outras peças do circuito, reduzindo a chance de contaminação por liberação de impurezas destas. Como desvantagem, a vida útil do cadinho diminuiu.

Fixando uma temperatura de trabalho em 1750 °C e variando o tempo de aquecimento das amostras, pode-se medir através de espectroscopia de espalhamento Raman picos característicos de grafeno nas amostras que eram aquecidas por no mínimo 10 minutos. Na **Fig. 5.7**. Pode-se ver o espectro Raman de uma amostra aquecida a 1750 °C por 30 minutos sob uma pressão de 850mbar em atmosfera de argônio. Entre 1400  $\text{cm}^{-1}$  até 2000  $\text{cm}^{-1}$  observam-se os picos de segunda ordem do SiC e, próximo a 2750  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se o pico 2D do grafeno [10]. Devido à baixa intensidade do espectro, mesmo para tempos de 15 minutos de integração, o sinal ainda se mostrava muito ruidoso, inviabilizando a subtração do sinal do SiC para obtenção dos picos G e, eventualmente D, caso este estivesse presente.

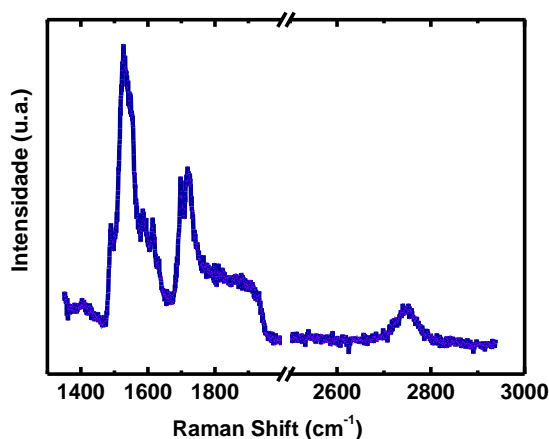


Fig. 5.7: Espectro Raman de uma amostra aquecida por 30 min a 1750 °C em atmosfera argônio a 850 mbar. A estrutura presente entre ~1400 e ~ 2000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à segunda ordem do SiC, enquanto em ~ 2750  $\text{cm}^{-1}$  observamos o pico 2D do grafeno.

Embora possa se obter grafeno no sistema desenvolvido durante este trabalho, as amostras produzidas apresentam uma característica negativa cuja origem não foi determinada com precisão. Após o processo de crescimento de grafeno as amostras apresentam granulações sobre suas superfícies que, observadas em microscópio ótico, são semelhantes a algum tipo de resíduo, como apresentado na **Fig. 5.8**. Como será discutido no próximo capítulo, estas marcas podem ser carbonos aglomerados, que são ejetados das peças de grafite e se ligam à superfície das amostras, isto devido a possíveis arcos elétricos entre as peças de grafite ou, ainda, tipo de grafite utilizado não é próprio para operar nessa faixa de temperatura.

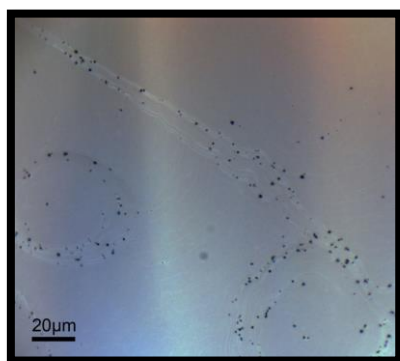


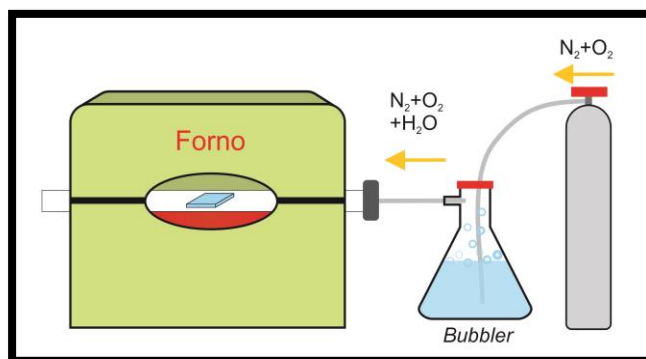
Fig. 5.8: Imagem ótica de uma amostra preparada no sistema desenvolvido durante este trabalho. As linhas claras são as bordas dos degraus. Podem ser observadas marcas escuras devidas a algum tipo de impureza, principalmente nas bordas dos degraus.

Da mesma forma que foi feito para o *H-etching*, antes do processo de crescimento de grafeno, o substrato é aquecido por 15 minutos a 850 °C em vácuo ( $\sim 1 \times 10^{-5}$  mbar) para remoção de impurezas adsorvidas na superfície.

## 5.5 PROCESSO DE INTERCALAÇÃO

Tendo como objetivo estudar as propriedades da BLG *quasi-free-standing* sobre SiC, visou-se obter BLG a partir da intercalação das amostras de MLG através de outros elementos, como discutido no capítulo 3.

Neste trabalho os estudos foram focados em amostras intercaladas com Hidrogênio e oxigênio. Como demonstrado por Oliveira et al [8], a intercalação com O<sub>2</sub> pode ser realizada em ar. Este processo é capaz de produzir bicamadas de grafeno *quasi-free-standing* (**QFS**) de alta qualidade. Entretanto, a fim de se obter reprodutibilidade das condições, mesmo diante de alguma alteração nas condições climáticas, realizou-se o experimento em atmosfera controlada, como descrito por Bom et al [11]. Através de um fluxo contínuo de 95 sccm de O<sub>2</sub> e 285 sccm de N<sub>2</sub>, onde os gases passam por um *bubbler* (recipiente com água) antes de chegarem à câmara onde está a amostra, pode-se simular tal atmosfera. A função do *bubbler* é fazer com que os gases de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> passem pela água para adicionar vapor de H<sub>2</sub>O à mistura. O aparato é ilustrado na **Fig. 5.9**.



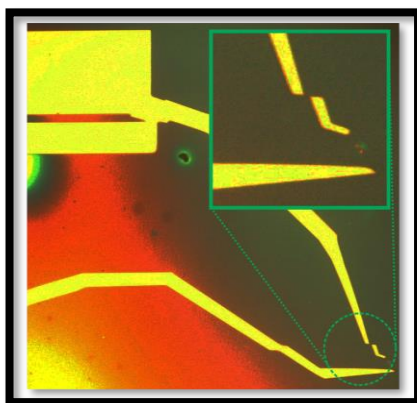
**Fig. 5.9:** Esquema da montagem para intercalação com *bubbler*. A mistura de gases passa pela água antes de ir para o forno, de modo que leve vapor d'água consigo.

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico sob a atmosfera de gases descrita. Tipicamente, as amostras são aquecidas por uma rampa de aquecimento de aproximadamente 50 °C/min até 600 °C, e são mantidas nesta temperatura por cerca de 30 a 40 minutos. Neste trabalho, as amostras foram aquecidas por uma rampa de 30 °C/min e mantidas a 600 °C por 35 minutos [8,11]. A rampa de aquecimento foi adaptada devido às limitações do forno usado.

A intercalação com H<sub>2</sub> foi realizada pelo grupo de Grafeno do *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*. Nesta, as amostras foram expostas a um tratamento de 1000 °C por 120 minutos em uma atmosfera composta por 5 % de H<sub>2</sub> e 95 % de Ar.

## 5.6 FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS

Visando estudar as propriedades de transporte eletrônico das BLG, seria necessária a fabricação de dispositivos eletrônicos com as amostras. Os primeiros dispositivos foram feitos através de litografia eletrônica, mas grandes problemas ocorreram devido ao substrato ser isolante e cargas acumularem sobre ele, as quais eram capazes de desviar o feixe eletrônico, fazendo com que as trilhas não fossem uniformes, nem contínuas. Foram efetuados testes com um polímero condutor, Poli(3,4-Etilenodioxitiofeno), adquirido da Sigma-Aldrich, mas o resultado não foi satisfatório, podendo ser vistas descontinuidades e falhas sobre os contatos, como apresentado na **Fig. 5.10**.



**Fig. 5.10:** Litografia eletrônica sobre SiC com uso de polímero condutor. Pode-se observar trilhas de ouro onde existem falhas sobre o contato. À esquerda pode ser visto um *pad* com uma falha. Em destaque uma parte do contato descontínua.

A solução para as dificuldades encontradas ocorreu através da mudança para litografia óptica, que é realizada com a aplicação de um fotoresiste (S1813), e por meio de uma máscara com a forma dos contatos. A área de interesse é sensibilizada por luz ultravioleta, assim, ao se levar a amostra até um revelador (MF26A) apenas a área sensibilizada é removida. Para a fabricação dos contatos é evaporado sobre a amostra cerca de 2 nm de cromo e, em seguida, cerca de 30 nm de ouro. Este processo é conhecido como metalização.

A aderência dos metais ao grafeno sobre SiC é ruim, a fina camada de cromo tem o objetivo de melhorar a aderência do ouro. Antes da evaporação, as amostras são submetidas a 1 segundo de plasma de O<sub>2</sub> com objetivo de criar defeitos no grafeno estará debaixo dos contatos, a fim de se obter uma melhor aderência dos metais.

Um grande problema ocorria durante o *lift-off*, onde não era possível remover o ouro que não fazia parte do dispositivo sem que fossem danificadas as trilhas dos contatos, como pode ser visto em na **Fig. 5.11**. Esta dificuldade foi superada com a aplicação de outro polímero (LOR) antes da aplicação do S1813. O LOR é conhecido como um polímero de sacrifício, ele não é sensibilizado pela luz e é atacado pelo solvente do S1813. Desta maneira ao se realizar o *lift-off* a camada de LOR é atacada mais rapidamente do que a de S1813, deixando frestas como a apresentada na **Fig. 5.12 (a)**, de maneira que o metal da trilha não se junte com o metal que deve ser removido, isso possibilita o solvente realizar o *lift-off* mais facilmente.



**Fig. 5.11:** Ao se realizar o *lift-off* o metal era removido de todas as partes danificando os contatos e muitas vezes não sendo possível removê-lo das áreas indesejadas.

O processo de aplicação dos *resists*, bem como a dosagem usada para o *spinner* das amostras utilizadas neste trabalho, são exibidos na tabela abaixo:

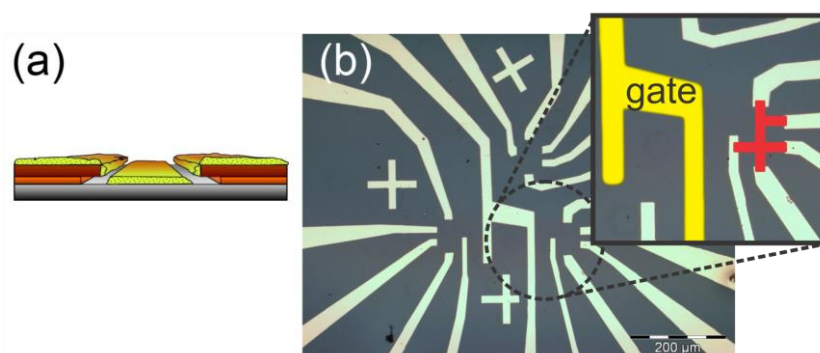
Resist	Velocidade/Aceleração	Tempo do spin	Hot-plate
LOR	6000/9000	60seg	150°C/50seg
S1813	6000/9000	60seg	110°C/60seg

Após a aplicação dos polímeros as amostras eram expostas por 15 segundos à luz ultravioleta. Utilizando o solvente MF26A, as revelações eram realizadas por 30 segundos para a máscara dos contatos. O *lift-off* do metal evaporado foi realizado utilizando-se *PG Remover*, sendo que a condição ideal foi deixar a amostra mergulhada por 12 horas no *PG Remover* e enxaguá-la em um segundo béquer, também com *PG Remove*, para a completa remoção do metal das áreas que não fazem parte do dispositivo, como ilustrado em (**Fig. 5.12 (b)**).

A máscara usada nas litografias possui 3 dispositivos. Em destaque na **Fig. 5.12 (b)** é ilustrado um dos dispositivos. O canal de grafeno, em vermelho, possui 5 pontas e foi desenhado para realização de medidas *Hall bar*, entretanto durante este trabalho

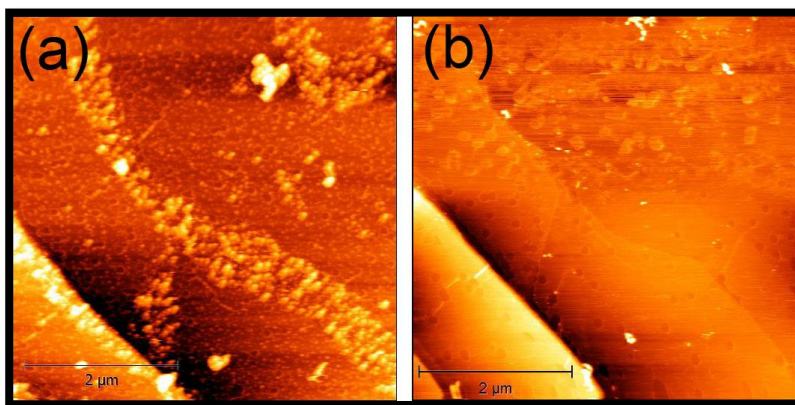
usou-se apenas medidas ponto a ponto. O canal de *gate* é ilustrado em amarelo, este é lateral ao dispositivo.

Uma das dificuldades encontradas ao se processar dispositivos é o fato de que, no decorrer de todos os passos realizados para a sua preparação, resíduos, principalmente deixados pelos polímeros, aderem à superfície do canal de grafeno. Estes resíduos podem acumular cargas e criar centros espalhadores, contribuindo negativamente para o transporte elétrico do dispositivo. Alguns processos de limpeza foram realizados para minimizar o número desses centros espalhadores, sendo um deles um tratamento térmico a temperaturas próximas a 350 °C por 3 horas em atmosfera de fluxo contínuo de argônio e hidrogênio (700 sccm de H<sub>2</sub> e 300 sccm de Ar). Após este tratamento a amostra foi retornada para o *PG Remover* que, desta vez, estava aquecido a 60 °C, onde ficou por 8 horas. Através de medidas de AFM são vistos vários aglomerados sobre a área onde se encontra o grafeno. Os procedimentos para a remoção dos resíduos são capazes de remover grande parte dos resíduos pequenos, mas não são eficazes na remoção dos aglomerados maiores (**Fig. 5.13**).



**Fig. 5.12:** (a) Esquema da aplicação de 2 *resists*. O substrato (ilustrado em cinza) recebe primeiro o LOR (laranja claro) e, posteriormente, o *photoresist* (laranja escuro). Durante a revelação o LOR é um pouco mais atacado, deixando frestas de maneira que o ouro da trilha não se junte ao ouro que será removido. Após a metalização, o solvente pode entrar pelas frestas, facilitando o *lift-off*. (b) Litografia feita usando o procedimento de 2 *resists*. Em destaque é mostrado o canal de grafeno (vermelho) e de *gate* (amarelo).





**Fig. 5.13:** Imagem de AFM sobre os canais de grafeno de um dispositivo da amostra FG540\_1. (a) Dispositivo ao final do *lift-off*. (b) Dispositivo após processos de limpeza em forno por 2 horas a 350°C.

Estando a amostra com dispositivo pronto, esta é acoplada a um chip, onde são estabelecidos os contatos para a caracterização elétrica. Para indústria de semicondutores é de grande interesse que os dispositivos tenham a capacidade de serem chaveados. Tendo em vista o estudo desta propriedade sobre a BLG QFS, um *Top-Gate* foi confeccionado sobre os dispositivos, o qual será descrito em mais detalhes na próxima seção.

## 5.7 GATE ELETROQUÍMICO

Conforme apresentado na seção 3.4, BLG obtidas pelo processo de intercalação (com O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) são altamente dopadas tipo-p ( $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ). Desta forma, com o objetivo de estudar os efeitos de interface sobre as propriedades da BLG e observar um possível *gap*, precisamos realizar medidas de caracterização elétrica, inclusive próximo do ponto de neutralidade do grafeno. Entretanto, devido à alta dopagem das amostras de BLG, a utilização de dispositivos com *top gate* fabricado com dielétricos sólidos convencionais, tal como o SiO<sub>2</sub>, não possibilitam realizar medidas perto do ponto de neutralidade. Uma alternativa é a utilização de um *gate* eletroquímico [12–15]. Trabalhos realizados com grafeno têm demonstrado que tanto no emprego de gel iônico, líquidos iônicos como eletrólitos, dopagens da ordem de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  são tipicamente alcançadas [12–14]. Dependendo do eletrólito usado na fabricação do dispositivo, dopagens de até  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  já foram demonstradas [14].

Com intuito de atingir essas características no dispositivo fabricado sobre a BLG, um gel iônico foi utilizado como *top-gate* na amostra estudada durante as caracterizações elétricas. Em um gel iônico, líquidos iônicos altamente condutores são



presos em um polímero de maneira que o gel iônico não conduza carga, mas possa ser polarizado através de um campo elétrico. Portanto, quando em contato com um condutor carregado, uma dupla camada elétrica (EDL – *Electric Double Layer*) é formada na interface do gel iônico com o condutor (**Fig. 5.14 (a)**) [16]. Como a distância entre as duas camadas de carga (carga no condutor e densidade de carga superficial no gel iônico) é da ordem de angstroms, então a EDL possui uma capacitância muito elevada. A capacitância de uma EDL é tipicamente da ordem de 10 a 1000 vezes superior à capacitância de capacitores convencionais fabricados com dielétricos sólidos, tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por exemplo. Sendo assim, como o gel iônico é um isolante, ele pode ser aplicado como um dielétrico que separa o canal semiconductor de um dispositivo do eletrodo do *gate*. Desta forma, ao ser aplicado em um transistor de efeito de campo (FET), por exemplo, ele pode induzir esta alta quantidade de carga sobre o canal do grafeno.

Neste trabalho foi utilizado o líquido iônico, *1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulphonyl)imide* ou ([EMIM][TFSI]) fabricado por EMD Chemicals, junto ao copolímero tribloco *Poly(styrene-b-ethylene oxide-b-styrene)* ou, de forma abreviada, PS-PEO-OS, fabricado pela *Polymer Source*, e o solvente diclorometano secado ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), máximo 0,004 % de  $\text{H}_2\text{O}$ .

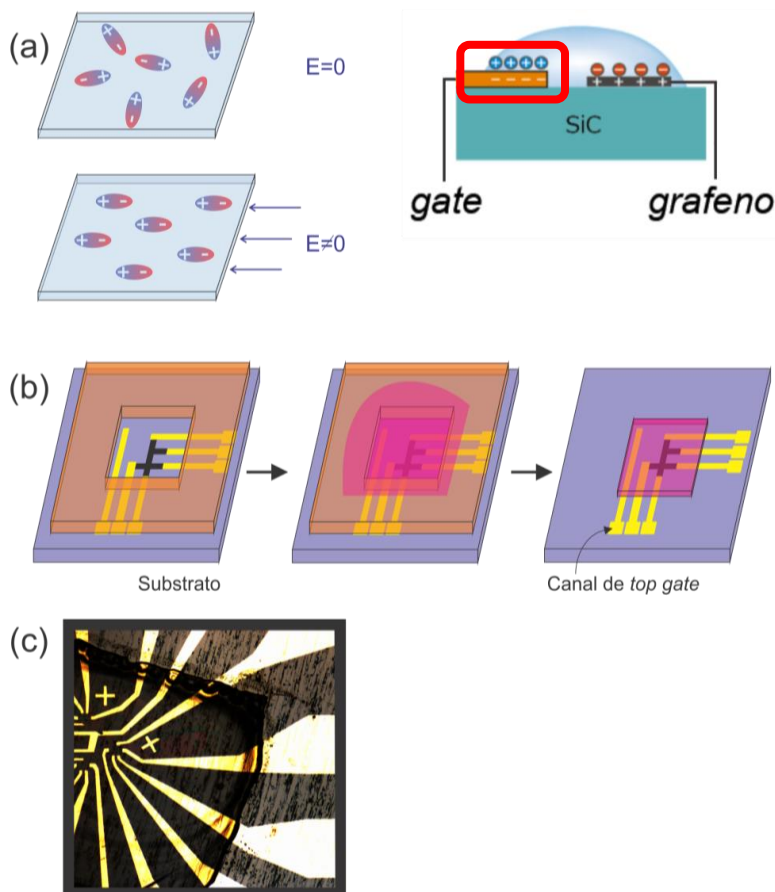
### Receita utilizada para a fabricação do gel iônico foi [12]:

- Todo o procedimento é realizado em uma *glove box* devido ao alto risco de contaminação e a alta sensibilidade do gel iônico a água. A contaminação por água pode tornar o gel iônico condutor, logo a *glove box* deve ter umidade relativa próxima a 1 % e atmosfera inerte ( $\text{N}_2$  ou Ar).
- Preparar uma solução com, 21 mg de polímero, 360  $\mu\text{l}$  de líquido iônico e 2 ml de solvente e leva-la a uma *hot-plate* a 25 °C por 30 minutos (utilizar agitador magnético).
- Aquecer amostras a cerca de 100 °C por 120 minutos, para remover moléculas de água adsorvidas em suas superfícies.
- Aplicar a solução sobre os dispositivos e leva-los ao *spinner* para uniformizar a superfície da solução. O *spinner* foi usado com velocidade de 7000 RPM por 10 segundos.
- Em seguida aquecer o conjunto (amostra/gel iônico) a ~ 70 °C por 120 min para a evaporação do solvente e formação do gel.

Ao aplicar a solução sobre os dispositivos por nós fabricados, era necessário que os *pads* dos contatos não fossem cobertos por ela. Para isto foi utilizado um outro

polímero, dedimetilpolisiloxano (**PDMS**,  $C_2H_6OSi$ ), no qual era feita uma janela por onde podia se aplicar a solução apenas sobre os dispositivos. Após o último passo da receita o PDMS é removido, este aparato é ilustrado na **Fig. 5.14 (b)**.

Depois de terminado o processo, um dispositivo como o ilustrado em (**Fig. 5.14 (c)**) é obtido, onde o *gate* é disposto lateralmente ao canal de grafeno e os *pads* de ouro estão dispostos fora da área onde o gel-iônico foi aplicado.



**Fig. 5.14:** (a) Esquema de funcionamento do íon-gel. Na ausência de um campo elétrico seus dipolos estão desorganizados, ao se aplicar um campo estes dipolos se alinham na direção do campo. À direita se tem uma ilustração da resposta do gel iônico a uma tensão aplicada sobre o *gate*. Ao ser aplicado um potencial negativo sobre o *gate*, este induzirá cargas positivas sobre o canal de grafeno (Em destaque EDL). (b) Fluxograma da aplicação do gel. É colocada a janela de PDMS (laranja) sobre a área que deseja-se aplicar o gel-iônico. Em seguida aplica-se o gel (em rosa), leva-se a amostra ao *spinner* para uniformização da superfície. Remove-se o PDMS, restando o gel apenas na área de interesse. Na última imagem do fluxograma está em destaque o canal de *top gate* (*gate* lateral). (c) Imagem óptica do gel aplicado sobre uma amostra.

## REFERÊNCIAS

- [1] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S. a Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat. Mater.* 8 (2009) 203–207.
- [2] M.H. Oliveira, T. Schumann, M. Ramsteiner, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Influence of the silicon carbide surface morphology on the epitaxial graphene formation, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 111901-1 to 111901-3.
- [3] M.H. Oliveira, J.M.J. Lopes, T. Schumann, L.A. Galves, M. Ramsteiner, K. Berlin, A. Trampert, H. Riechert, Synthesis of quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons on SiC surfaces, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–7.
- [4] M. Ostler, F. Speck, M. Gick, T. Seyller, Automated preparation of high-quality epitaxial graphene on 6H-SiC(0001), *Phys. Status Solidi Basic Res.* 247 (2010) 2924–2926.
- [5] A.R. Cadore, Influência de impurezas ionizadas e moléculas adsorvidas no mecanismo de transporte elétrico de grafeno, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- [6] Thiago Grasião Mendes de Sá, Crescimento de “multicamadas” de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [7] A. Nakajima, H. Yokoya, Y. Furukawa, H. Yonezu, Step control of vicinal 6H – SiC(0001) surface by H<sub>2</sub> etching, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 104919-1 to 104919-5.
- [8] N.M. Bom, M.H.O. Jr., G.V. Soares, C. Radtke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Synergistic effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0001) via thermal treatments, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 83–89.
- [9] T. Schumann, M. Dubslaff, M.H. Oliveira, M. Hanke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Effect of buffer layer coupling on the lattice parameter of epitaxial graphene on SiC(0001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 90 (2014) 041403-1 to 041403-5.
- [10] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87.
- [11] N.M. Bom, M.H. Oliveira, G. V. Soares, C. Radtke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Synergistic effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0 0 0 1) via thermal treatments, *Carbon N. Y.* 78 (2014) 298–

304.

- [12] C.-F. Chen, C.-H. Park, B.W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, A. Zettl, M.F. Crommie, R.A. Segalman, S.G. Louie, F. Wang, Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene, *Nature*. 471 (2011) 617–620.
- [13] A. Pachoud, M. Jaiswal, P.K. Ang, K.P. Loh, B. Oezylmaz, B. Özyilmaz, Graphene Transport at High Carrier Densities using a Polymer Electrolyte Gate, *A Lett. J. Explor. Front. Phys.* 92 (2010) 27001-p1 to 27001-p6.
- [14] J. Ye, M.F. Craciun, M. Koshino, S. Russo, S. Inoue, H. Yuan, H. Shimotani, A.F. Morpurgo, Y. Iwasa, Accessing the transport properties of graphene and its multilayers at high carrier density, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108 (2011) 13002–13006.
- [15] J.H. Cho, J. Lee, Y. Xia, B. Kim, Y. He, M.J. Renn, T.P. Lodge, C. Daniel Frisbie, Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic, *Nat. Mater.* 7 (2008) 900–906.
- [16] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 1980.

# Capítulo 6

## Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados estudos estruturais e de propriedades eletrônicas de amostras de grafeno crescido sobre substratos de 4H-SiC na face (0001). O capítulo encontra-se dividido em duas partes: Na primeira será apresentado o estudo estrutural de amostras crescidas no sistema desenvolvido durante este trabalho; Na segunda, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos sobre a investigação das propriedades eletrônicas de bicamadas de grafeno epitaxial com empilhamento AB produzidas por meio de intercalação. Estas amostras foram cedidas por nossos colaboradores do *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*. Este estudo não foi desenvolvido com as amostras produzidas no sistema desenvolvido neste trabalho, pois, como será apresentado, ainda não conseguimos produzir amostras com a qualidade estrutural desejada. Além disso estas amostras foram crescidas sobre substratos dopados, o que dificultaria a realização de medidas de caracterização elétrica.

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MONOCAMADA DE GRAFENO

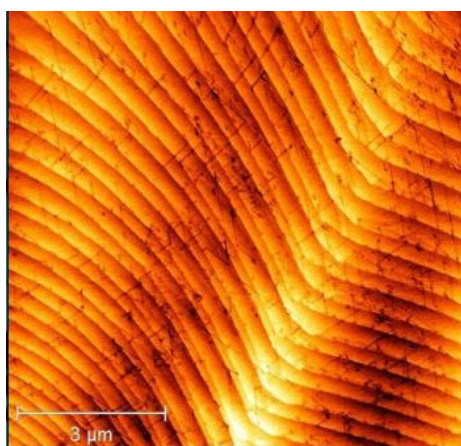
#### Hydrogen-Etching

A partir do momento em que o forno estava pronto, foram iniciados os processos de tratamento térmico sobre as amostras de SiC, objetivando-se, primeiramente, obter parâmetros para a realização do *H-etching* e, posteriormente, para o crescimento de MLG.

Após a implementação do sistema e solução de algumas problemas relatados no capítulo 5, pôde-se realizar com eficiência o *H-etching* sobre a amostra SiC008, que alterou bruscamente sua superfície. Por medidas de AFM foi possível constatar a existência de degraus atômicamente planos nas áreas mais regulares (**Fig. 6.1**).

Os parâmetros usados no tratamento da amostra exibida na **Fig. 6.1** foram: 1560 °C por 15 min, atmosfera composta por 20% H<sub>2</sub> e 80 % Ar, fluxo total de 500 sccm e

900 mbar de pressão. Os degraus formados pelo *H-etching* não estavam uniformes e seus platôs estavam muito pequenos ( $<1 \mu\text{m}$ ). Buscando uma maior uniformidade nos degraus e reprodutibilidade no *H-etching*, foi mudado o local por onde os gases entravam na câmara e diversos testes foram realizados. Na **Fig. 6.2** pode-se observar o resultado do *H-etching*, por imagens de AFM e de microscopia óptica, obtidos para algumas amostras e, na **Tabela 6.1**, está descrito os parâmetros utilizados durante os processos.



**Fig. 6.1:** Imagem de AFM, realizada sobre uma região regular da amostra, de aproximadamente  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

Durante os testes, em amostras não apresentadas aqui, pode-se notar que a variação no fluxo e pressão dos gases não causa grandes variações nos resultados do *H-etching* quando comparados às alterações na temperatura e no tempo do processo. Apesar das marcas na superfície, os parâmetros mais reprodutivos foram os utilizados na amostra apresentada na **Fig. 6.2 (c)**. Entre as marcas da superfície, que são degraus de altura média 20 nm, tem-se degraus bem orientados, com altura de 1nm e em grandes áreas ( $\sim 30 \mu\text{m}^2$ ). Logo optou-se por reproduzir outras amostras com estes parâmetros para que posteriormente fossem usadas no crescimento de grafeno.

A temperatura de aquecimento da amostra é controlada através da corrente elétrica que atravessa o sistema. O processo de aquecimento ocorre acrescentando a corrente de 5 A em 5 A, a cada 10 segundos, até que o sistema atinja a temperatura de 850 °C ( $\sim 35 \text{ A}$ ). Espera-se este tempo entre cada acréscimo para o relaxamento do sistema e evitar possíveis arcos voltaicos. Uma última limpeza é realizada aquecendo a amostra em vácuo. Estando a câmara em pressão menor que  $1 \times 10^{-4}$  mbar, é realizado um *annealing* nas amostras, que ocorre a 850 °C por 15 minutos, e é feito com o objetivo de se remover óxidos e impurezas da superfície antes de iniciar o *H-etching*. Ao se terminar o *annealing*, uma purga é feita na linha de gás, deixando que os gases ( $\text{H}_2$  e Ar) fluam por 10 minutos, isso é feito para garantir que nenhum gás indesejado esteja

presente na atmosfera durante os processos. Logo após a purga, é então estabelecida uma pressão de 850 mbar na câmara com a mistura de gases desejada para o *H-etching*, 20% H<sub>2</sub> e 40% Ar. Novamente a amostra é aquecida vagarosamente até 850 °C e em seguida aumenta-se a corrente rapidamente, considerando a capacidade do sistema, até a temperatura final. Passado o tempo desejado de *annealing*, a corrente é abaixada rapidamente até que o sistema chegue a 1000 °C e então é abaixada de 5 A em 5 A novamente, até zerar a corrente. O fluxo de gás é desligado quando a temperatura medida é inferior a 400 °C.

Amostra	Mistura de gases	Fluxo(sccm)	Pressão (mbar)	tempo (min)	Temperatura (°C)
SiC019	20%H - 80%Ar	500	850	10	1603
SiC024	10%H - 90%Ar	500	850	15	1600
SiC037	20%H - 80%Ar	500	850	10	1670

Tabela 6.1: Parâmetros variados durante o *H-etching* para três substratos diferentes.

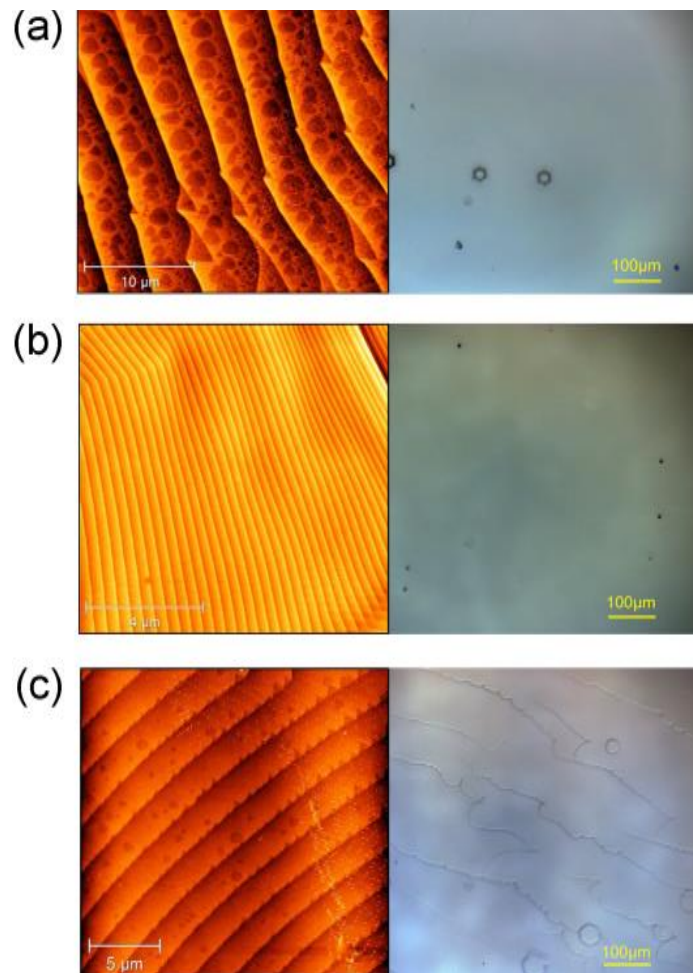


Fig. 6.2: Imagens de AFM e ótica de três amostras variando alguns parâmetros. (a) Apresentou degraus largos (~4 μm) e a superfície da amostra apresentou poucos defeitos. (b) Apresentou degraus curtos e superfície também com poucos defeitos. (c) Apresentou degraus ordenados com terraços de aproximadamente 2 μm, mas a superfície foi muito alterada.

## Grafeno Epitaxial

As etapas descritas acima sobre a utilização do forno são igualmente realizadas para o crescimento de MLG, diferindo apenas na temperatura do crescimento e mistura de gases. Durante o crescimento utiliza-se apenas Ar (ultrapuro), este dificulta a sublimação de Silício, o que torna o crescimento mais homogêneo e fornece uma maior precisão no controle do número de camadas.

O processo de crescimento foi realizado inicialmente mantendo 15 minutos de *annealing* e variando a temperatura de 1600 °C até 1700 °C. Entretanto, em nenhuma das amostras foi observado picos característicos de grafeno quando medidas por espectroscopia Raman.

Sabe-se que em vácuo o crescimento de grafeno epitaxial sobre substratos de SiC ocorre para temperaturas a partir de 1100 °C [1], realizamos um teste em vácuo ( $\sim 3 \times 10^{-5}$  mbar), à 1490 °C por 15 minutos. Pelo espectro de espalhamento Raman, foi possível determinar picos de multicamadas de grafeno nesta sobre a amostra SiC 028, pode-se observar o espectro Raman na **Fig 6.3**. Desta forma foi confirmado que o crescimento de grafeno epitaxial acontecia e confirmava nossa suspeita de que para o crescimento em pressão atmosférica ( $\sim 900$  mbar) seria necessário aumentar ainda mais a temperatura de *annealing* do processo.

O cadinho usado fundiu durante uma tentativa de se elevar a temperatura até 1750 °C, onde uma corrente de  $\sim 170$  A era estabelecida sobre o mesmo. Uma reformulação nas dimensões do cadinho foi aplicada para que temperaturas acima de 1700 °C fossem atingidas para correntes com menores intensidades. Pode-se então atingir temperaturas maiores que 1800 °C com correntes elétricas relativamente mais baixas ( $\sim 120$  A).

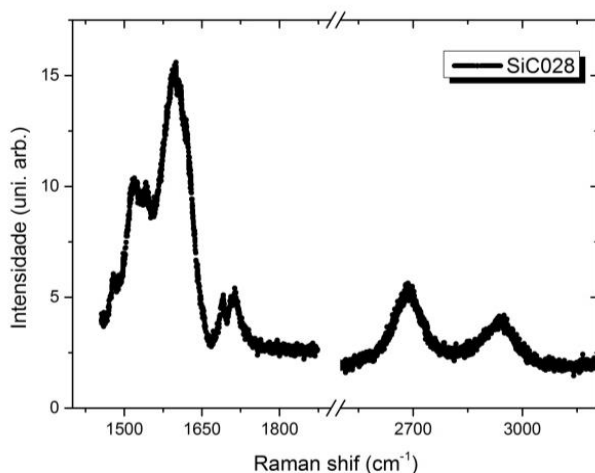


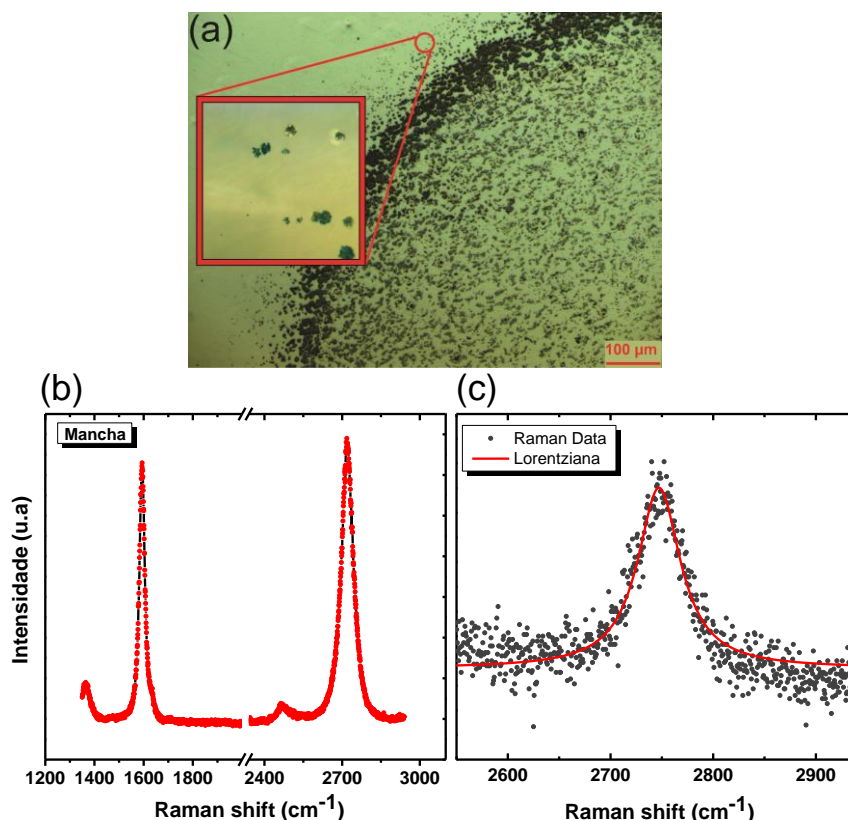
Fig. 6.3: Espectro Raman de amostra crescida em vácuo com *annealing* de 1490 °C por 15 min.



Tendo em vista extrapolar os parâmetros, para garantir alguma formação de grafeno epitaxial, mesmo que de várias camadas, foi executado um *annealing* de 1750 °C por 30 minutos sobre a amostra SiC029. Imagens ópticas revelaram que alguma impureza havia contaminado a amostra (**Fig. 6.4 (a)**). Pensou-se que, devido à forma circular da impureza, algum arco voltaico havia ejetado partículas de grafite através de um dos furos da caixinha, atingindo a amostra.

Através do espectro Raman, pode-se concluir que as impurezas sobre a amostra eram formadas por uma estrutura gráfica, conforme observado em (**Fig. 6.4 (b)**). Sobre a parte livre de impurezas o espectro Raman apresentou sinal característico de MLG (**Fig. 6.4 (c)**), como é apresentado na literatura [2,3].

A superfície da amostra foi alterada drasticamente após o tratamento para o crescimento de grafeno, como visto a partir de imagens de AFM (**Fig. 6.5**). Na **Fig. 6.5 (a)** pode ser vista a imagem da superfície após o *H-etching* e na **Fig. 6.5 (b)** após o crescimento de grafeno. Os degraus passaram a possuir altura próxima a 4 nm com terraços de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de largura (**Fig. 6.5 (c)**).

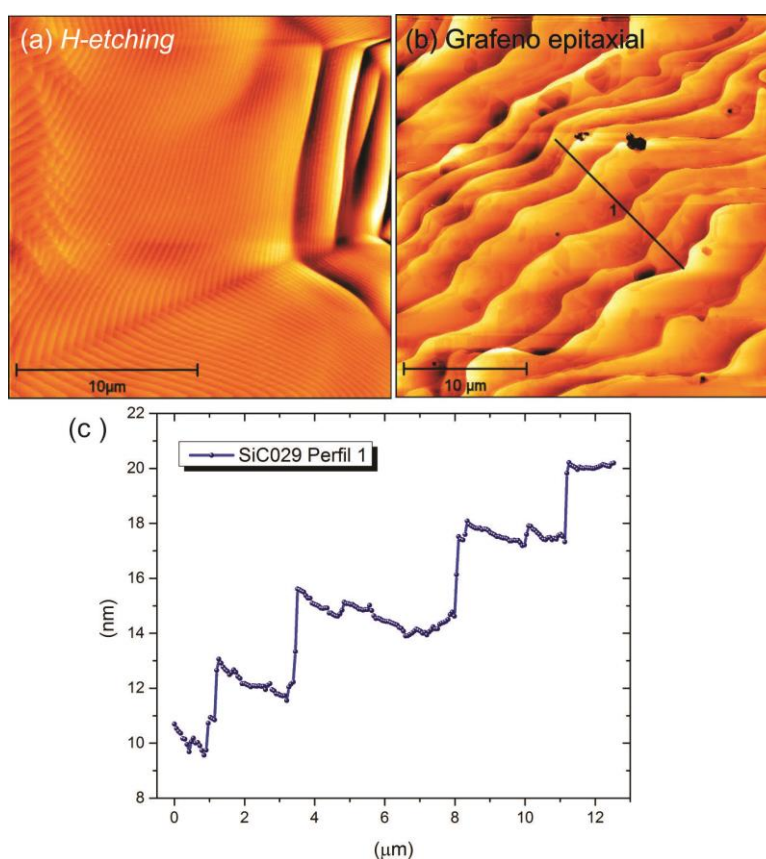


**Fig. 6.4:** (a) Imagem óptica, pode-se notar aglomerados em escuro na imagem. Em destaque uma região ilustrando onde foram feitas as medidas de Raman. (b) Sinal Raman obtido sobre as manchas vistas em (a). (c) Sinal Raman do pico 2D sobre a superfície livre de impurezas. Sinal típico de MLG sobre SiC, ajustados por uma única Lorentziana (em vermelho).

Em busca se obter amostras com a superfície livre dos defeitos mencionados, para aplicações em processos de intercalação e estudos de propriedades eletrônicas

mais testes foram realizados variando o tempo de *annealing* para investigar em que momento os defeitos começavam a aparecer.

Aplicando os parâmetros de 1750 °C em atmosfera de Ar (500 sccm) e pressão de 850 mbar, três amostras foram submetidas a tempos de *annealing* de 5, 15 e 20 minutos, SiC036, SiC033 e SiC032, respectivamente. Notou-se que mesmo para tempos diferentes de *annealing* a densidade dos aglomerados sobre a superfície era aproximadamente a mesma. Depois de aquecidas sucessivas vezes é possível notar desgastes nas peças de grafite que formam o sistema de aquecimento. Alterações foram aplicadas, como troca de cadinho e prendedores, mas nenhuma melhora foi observada nas amostras. Ao que tudo indica, as peças de grafites que formam o cadinho e o circuito da câmara não são capazes de atingir a temperatura de 1750 °C sem que liberem resíduos, e estes contaminam a superfície das amostras.



**Fig. 6.5:** Imagens topográficas de AFM. (a) Após *H-etching*. Terraço dos degraus menores que 1 μm. (b) Após crescimento de MLG, imagem típica da superfície após o crescimento. (c) Perfil tirado da imagem (b), mostra degraus com largura de ~3 μm e altura ~4 nm.

Outro resultado obtido foi que, a amostra aquecida por 5 min (SiC036), apresentou baixa intensidade no pico 2D do espectro Raman, como pode ser visualizado na (Fig. 6.6), indicando que a formação do grafeno não foi completa, o que limita a temperatura de crescimento 1750 °C sempre a tempos de *annealing* maiores

que 5 minutos (amostras expostas a 10 min de *annealing*, não apresentadas aqui, apresentam espectro semelhantes as amostras aquecidas por mas de 15 min).

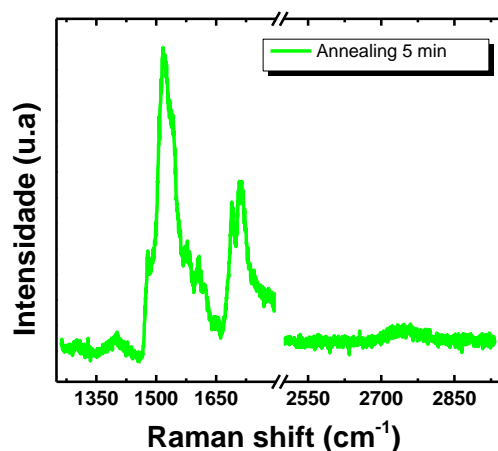


Fig. 6.6: Espectro Raman de amostra submetida ao *annealing* por 5 min. Apresentou baixa intensidade para o pico 2D em relação às amostras aquecidas por tempos mais longos.

As outras amostras de teste, 20 min (SiC032) e 15 min (SiC033), não apresentaram diferenças significativas em suas topografias nem no espectro Raman. Estes dados foram reproduzíveis com os da amostra SiC029, já mostrados acima (**Fig. 6.4 (c), Fig. 6.5 (b)**).

Sobre duas amostras de MLG, EG\_40 (crescida no forno construído durante esta dissertação) e FG379 (cedida pelos colaboradores do *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*), foram realizadas medidas de STM. Pode se observar o mesmo tipo de padrão de Moiré sobre as duas amostras (**Fig. 6.7**), um padrão hexagonal, este é normalmente observado em imagens de STM de monocamadas de grafeno sobre SiC(0001) [4,5], e ocorre devido à *buffer layer* que tem estrutura hexagonal e é uma reconstrução de superfície do SiC com periodicidade  $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$  [6], indicado em preto na (**Fig. 6.7**). Nesta imagem também podemos observar a periodicidade  $(6\times 6)$  que é devida à quase célula, conforme discutido no capítulo 3, indicado em branco na mesma figura. Os padrões são hexagonais e se repetem em ambas as amostras, os quais são atribuídos às fortes interações entre MLG/SiC, intermediadas pela BL, que causam acúmulos de cargas e *strains* sobre o grafeno. Estes correspondem à modulação da superestrutura [5,7].

Este resultado mostra que sobre as áreas livres de impurezas o grafeno produzido no forno construído durante essa dissertação possui características de MLG corroborando com os resultados obtidos por Raman. Isso indica o bom funcionamento do forno e que depois de resolvido o problema das contaminações das amostras poderá se produzir grafeno epitaxial de alta qualidade neste sistema.

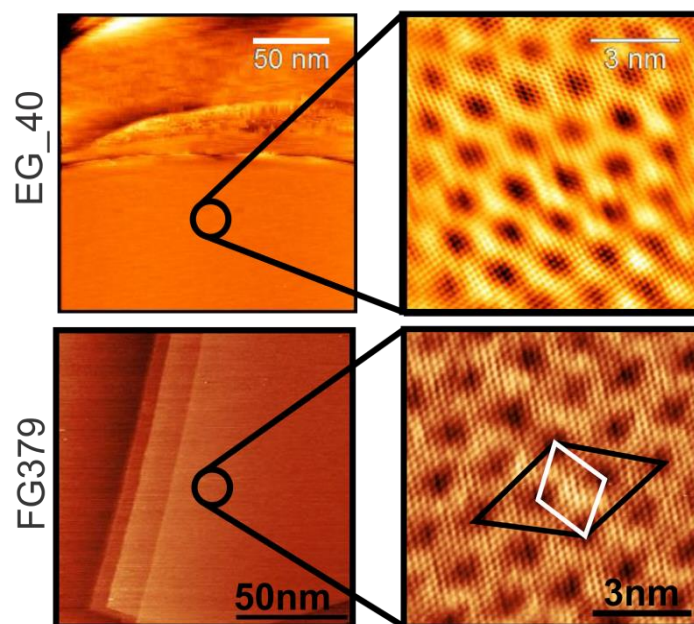


Fig. 6.7: Imagem de STM para monocamadas de grafeno sobre SiC. Os padrões de Moiré foram medidos sobre as duas amostras. Losango branco mostra a quase célula com periodicidade  $(6 \times 6)$  e Losango preto a periodicidade  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$  da reconstrução de superfície.

Na Fig 6.8 são mostrados vários espectros  $dI/dV$  obtidos para as amostras de monocamada de grafeno EG\_40 (produzido em nosso laboratório) (Fig. 6.8 (a)) e FG379 (Fig. 6.8 (b)) (produzida pelos colaboradores do *Paul-Drude Institut*). Pode-se observar que, em ambos os casos, os espectros são reproduzíveis em diferentes pontos das amostras. Na Fig. 6.8 (C) podemos comparar diretamente as duas amostras a partir de dois espectros representativos, retirados da Fig. 6.8 (a) e (b). Sobre a monocamada de grafeno a densidade de estados possui idealmente um formato de “V” em relação à energia, de acordo com a Fig. 6.8, para as medidas realizadas em nossas amostras, em ambos os casos as curvas divergem deste formato ideal, como é normalmente observado para monocamada de grafeno epitaxial sobre SiC(0001) [4,8–10]. De acordo com Mallet *et al* [5], isto se deve, principalmente, ao fato BL contribuir para a corrente de tunelamento como pode ser observado pelo padrão de Moiré na imagem de STM da Fig. 5.7. Deve-se lembrar também que a interação entre o grafeno e o substrato, que é mediada pela BL, é responsável por um *strain* de cerca de 0,2 % no grafeno [11,12].

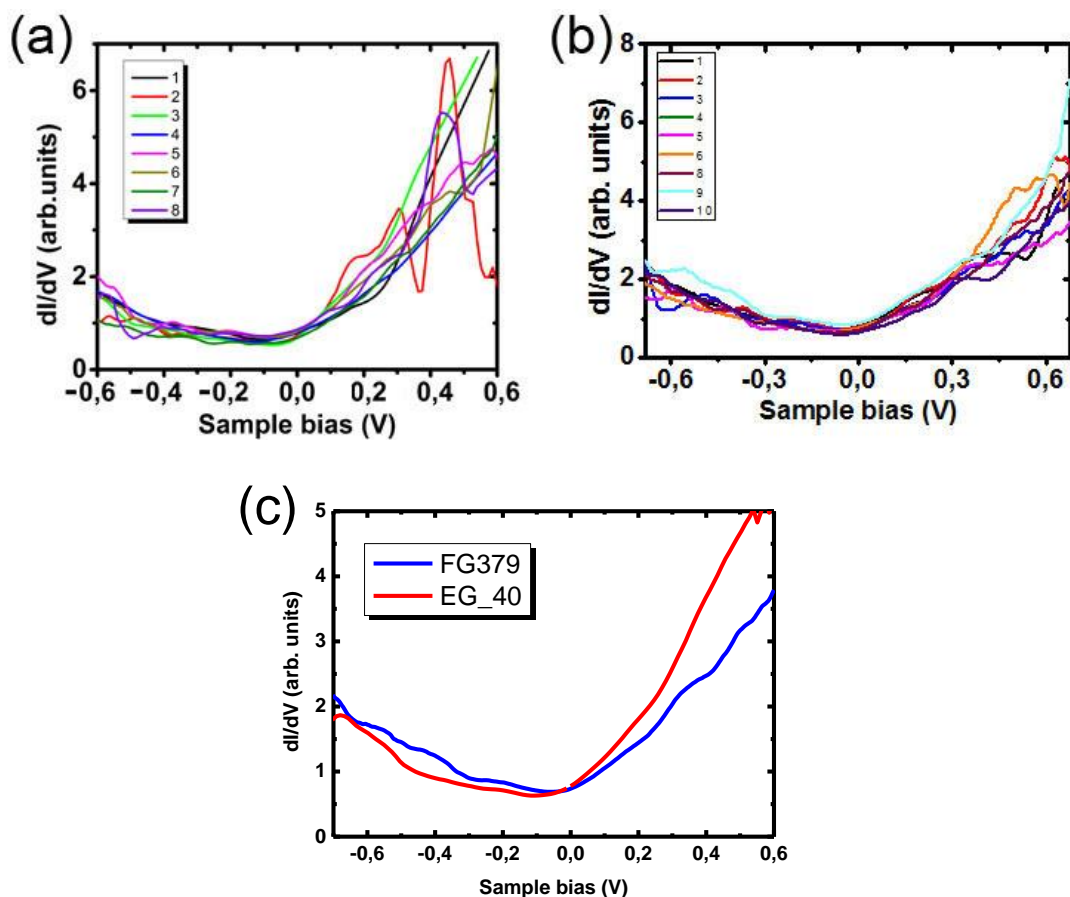


Fig. 6.8: Conjunto de STS para EG\_40 (a), e FG379 (b). (c) Comparação do espectro medido para EG\_40 e FG379. Nota-se que a típica densidade de estados em V da monocamada não é observado.

## 6.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE BICAMADAS DE GRAFENO OBTIDAS PELO PROCESSO DE INTERCALAÇÃO

Trabalhos da literatura mostram que BLG *quasi-free-standing* com empilhamento AB, produzidas a partir do método de intercalação por H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, são altamente dopadas tipo-p [13–16]. Em especial Oliveira *et al.* [13] mostrou, por medidas de Raman e ARPES, que as BLG obtidas através da intercalação por O<sub>2</sub> possuem dopagem tipo-p em torno de  $1,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . A partir das medidas de Raman é possível afirmar que a dopagem acontece de forma assimétrica, de modo que a concentração de portadores é distinta entre as camadas de grafeno. Na Fig. 6.9 é observado o desdobramento do pico G [13], que está relacionado ao fato de ocorrer uma quebra de simetria de inversão na BLG com empilhamento AB, como mencionado no capítulo 2, essa quebra de simetria gera um *gap* na estrutura de bandas da BLG [17,18]. Para BLG obtidas através de intercalação por H<sub>2</sub>, é conhecido por cálculos de DFT (Density functional theory) e,



observado indiretamente um *gap* intrínseco [16,19]. A dopagem do grafeno para ambos os casos é devida à polarização espontânea do SiC [16,20]. Motivados pelos resultados acima citados, decidiu-se realizar um estudo das propriedades eletrônicas da BLG QFS com diferentes interfaces (H e O), com a finalidade de se determinar e controlar seu *gap*.

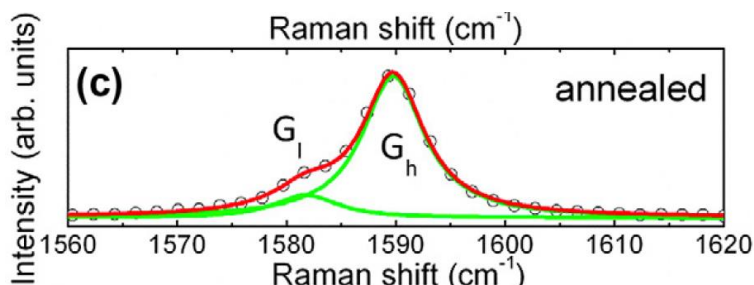


Fig. 6.9: Desdobramento do pico G em duas componentes devido à quebra de simetria de inversão para BLG com empilhamento AB. Extraída de Oliveira *et al* [13].

Para o estudo das propriedades eletrônicas apresentadas por BLG, obtidas através de intercalação, investigou-se amostras intercaladas a partir de monocamada de grafeno epitaxial crescidas por decomposição térmica de substratos de 4H-SiC semi-insolante sobre a face Si(0001). Sendo as amostras: intercalada com O<sub>2</sub> em ar (FG540); intercalada com H<sub>2</sub> (FG372); monocamada de grafeno epitaxial sobre SiC (FG379). Estas amostras foram cedidas por colaboradores do *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*. Espera-se poder determinar a partir de medidas elétricas características relacionadas com os diferentes elementos (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) de intercalação.

Realizou-se a intercalação da amostra FG379 durante este trabalho, as amostras FG540 e FG372 já estavam intercaladas quando foram cedidas a nós. Para a intercalação da amostra FG379 foi utilizado O<sub>2</sub> em atmosfera controlada, como mencionado em mais detalhes no capítulo 5. Na **Fig. 6.10** é apresentado o espectro Raman centrado no pico 2D desta amostra antes e depois da intercalação, onde é possível observar que antes do processo, o pico é bem descrito por uma Lorentziana, que é característica típica de monocamadas de grafeno, após a intercalação nota-se uma mudança na forma do pico, se fazendo necessário a combinação de 4 Lorentzianas para a obtenção de um ajuste preciso. Como já discutida no capítulo 4, esta forma ocorre devido aos 4 espalhamentos observados para dispersão energética de BLG. A medida também está de acordo com o espectro medido para as amostras FG372 e FG540 (**Fig. 6.11**) assim como se assemelha ao reportado por Oliveira *et al* [13]. Medidas foram realizadas em mais de um local da amostra e resultados similares foram obtidos, de maneira que se pode concluir que a intercalação ocorreu efetivamente sobre toda a amostra.

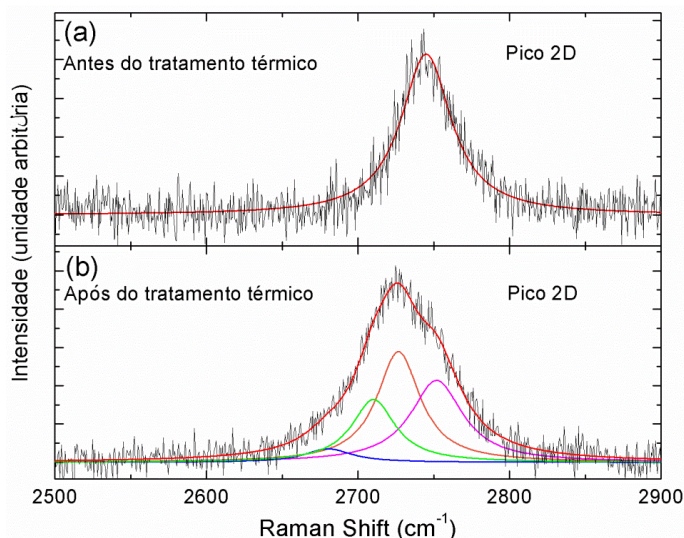


Fig. 6.10: (a) Pico 2D obtido para a MLG (FG379) antes da intercalação, observa-se que uma Lorentziana (em vermelho) se ajusta precisamente sobre a medida, caracterizando uma monocamada de grafeno. Na parte inferior observa-se o pico 2D após o tratamento de intercalação, são necessárias 4 Lorentzianas para que a medida seja ajustada corretamente, isto é uma característica típica em BLG.

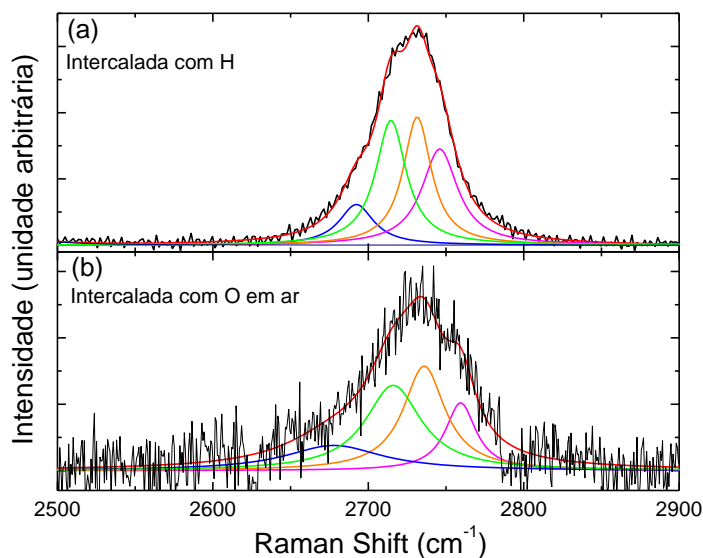


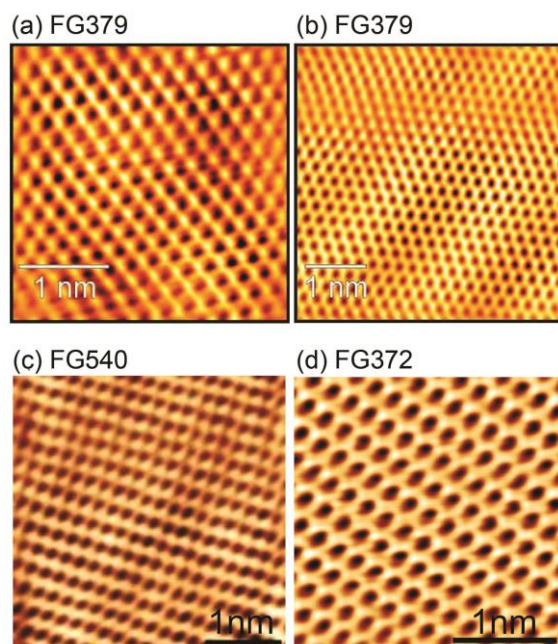
Fig. 6.11: Espectro para a região do pico 2D, descrito por 4 Lorentzianas. (a) FG372 intercalada por  $H_2$ , a medida foi realizada por nossos colaboradores do *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik* utilizando um laser com comprimento de onda de 472,5 nm. (b) FG540 intercalada por  $O_2$  em ar e medida durante a realização dessa dissertação por um laser de comprimento de onda de 514,5 nm.

Medidas de STM foram realizadas sobre as amostras com o objetivo de verificar a qualidade estrutural do grafeno após a intercalação. Na **Fig. 6.12 (a)** observar-se claramente o padrão triangular característico de BLG com empilhamento AB para a amostra FG379 intercalada em ar [21]. Embora as três amostras sejam BLG, alguma diferença pode ser notada nos padrões das imagens de STM pois estes são dependentes da tensão e do tipo da ponta usados durante as medidas. O padrão

triangular ocorre devido aos átomos da sub-rede A da camada superior estarem posicionados diretamente acima de átomos da sub-rede B da camada inferior e, os átomos da sub-rede B da camada superior coincidirem com o centro dos hexágonos da camada inferior, tornando as sub-redes inequivalentes. Esta configuração resulta na redução da densidade de estados de baixas energias ( $E \sim E_f$ ) para a sub-rede A em relação a B. Como visto no capítulo 4, a corrente de tunelamento é dependente da densidade de estados  $\rho_s(E)$ , assim, para baixas energias de tunelamento, a sub-rede A é suprimida pela B, resultando no padrão triangular da imagem [21–23]. Este padrão, portanto, é a imagem apenas da sub-rede B da camada superior. Em resumo o tunelamento ocorre com mais facilidade para os átomos da camada superior que não possuem outros átomos diretamente abaixo deles. Para energias de tunelamento superiores, a densidade de estados das sub-redes é praticamente constante, resultando em imagens com padrões hexagonais semelhantes às obtidas para MLG [21]. Este efeito pode ser confirmado comparando-se as **Fig. 6.12 (a)** e **(b)**, que foram obtidas para a mesma amostra, mas com tensões de tunelamento de 150 mV e 1 V, respectivamente. Na **Fig. 6.12 (a)** temos um padrão triangular enquanto na **Fig. 6.12 (b)** temos um padrão hexagonal. Nas **Fig. 6.12 (c)** e **(d)** são mostradas as imagens obtidas para as amostras FG540, intercalada com O<sub>2</sub> em ar, e FG372, intercalada com H<sub>2</sub>.

É observada sobre as amostras intercaladas com oxigênio, a presença de defeitos sobre sua superfície, como pode ser visto na comparação de uma imagem de baixa resolução da amostra FG379 antes e depois de intercalada (**Fig. 6.13 (a)** e **(b)**). Este efeito é observado em maior quantidade sobre a amostra FG540 (**Fig. 6.13 (c)**), a qual foi intercalada por O<sub>2</sub> em ar e medida em STM sobre as mesmas condições (a menos da ponta) que a amostra FG379. Estes defeitos não foram observados sobre a amostra FG372 intercalada por hidrogênio (**Fig. 6.13 (d)**). Estes defeitos podem ocorrer durante a intercalação devido ao O<sub>2</sub> reagir mais facilmente com o grafeno do que o H<sub>2</sub>. Além disso, este resultado pode indicar que o tratamento térmico para intercalação de O<sub>2</sub> em ar seja mais agressivo que o tratamento em atmosfera controlada (com o uso de bubbler).





**Fig. 6.12:** Imagens para BLG onde a intercalação por O<sub>2</sub> foi feita em atmosfera controlada (FG379). As imagens observadas em (a) e (b) diferem apenas da tensão sendo, 150 mV e 1 V respectivamente. (c) FG540 intercalada em O<sub>2</sub> em ar – Tensão de 500 mV. (d) FG372 intercalada em H<sub>2</sub> - Tensão de 500 mV. Padrões triangulares são observados. As pontas utilizadas durante a varredura foram diferentes.

Como já discutido no capítulo 4, nas primeiras tentativas de se obter imagens de STM das BLG foram usadas tensões que não eram capazes de estabelecer uma corrente de tunelamento entre ponta/amostra, indicando que estas podiam estar no intervalo do *gap* de energia. Na **Fig. 6.14** são exibidos espectros de STS para as amostras: intercalada por H<sub>2</sub> (FG372, curva azul), intercalada por O<sub>2</sub> com bubbler (FG379 curva verde) e intercalada por O<sub>2</sub> em ar (FG540 curva vermelha).

Para a intercalação por H<sub>2</sub> (curva azul), tem-se um espectro sem significativos sinais de modulações da densidade de estados, que indica uma baixa influência da interação com o substrato na estrutura eletrônica. O espectro foi medido em várias regiões da amostra e resultados semelhantes foram encontrados, indicando que a BLG possui uma alta qualidade estrutural, não apresentando potenciais aleatórios devido a interações com uma interface desordenada. Portanto, a intercalação por H<sub>2</sub> parece acontecer de maneira uniforme sobre todo o substrato. O espectro apresenta uma estrutura tipo *gap* na região próxima a  $E_f$  (0 V) com largura de aproximadamente 500 mV. É interessante notar que a condutividade de tunelamento sempre assume valores diferentes de zero. As medidas aqui apresentadas foram realizadas em temperatura e atmosfera ambiente.

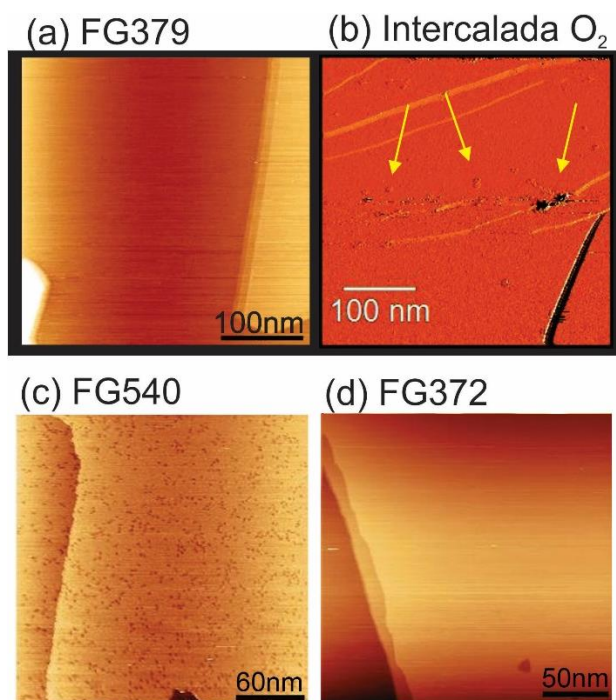


Fig. 6.13: Imagens de STM (FG379) (a) antes e (b) depois da intercalação. (b) Após a intercalação por  $O_2$  com bubbler, notam-se defeitos sobre a superfície da amostra (setas amarelas). (c) Defeitos foram visualizados em maior quantidade sobre a amostra intercalada por  $O_2$  em ar, FG540. (d) Sobre a amostra FG372 intercalada por  $H_2$  não foram observados tais defeitos.

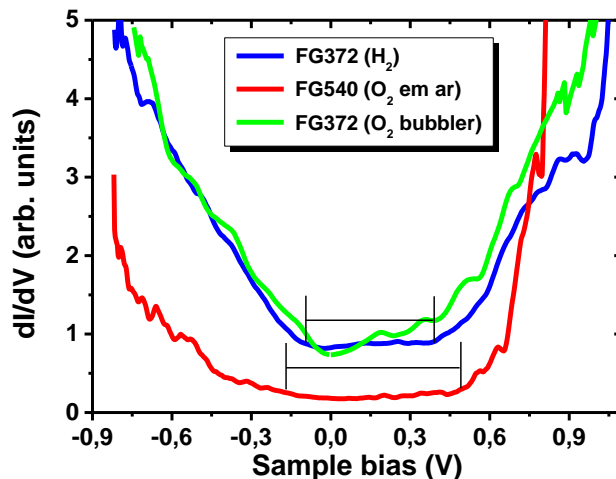


Fig. 6.14: Espectros STS das amostras FG372, FG540 e FG379, intercaladas respectivamente por  $H_2$ ,  $O_2$  em ar e  $O_2$  com bubbler. É possível notar uma estrutura tipo *gap* sobre as 3 curvas, sendo a mais estável exibida pela amostra intercalada a partir de  $H_2$ .

Estruturas tipo *gap* para espectros de STS já foram reportadas para bicamadas de grafeno sobre Ru(0001) [24] e monocamada sobre  $SiO_2$  [25]. Estas foram associadas ao tunelamento eletrônico inelástico envolvendo a emissão de fônons acústicos no ponto  $K$  da primeira zona de Brillouin. Estas estruturas, diferentemente dos espectros aqui exibidos, são simétricas em torno de  $E_f$  [25,26]. De fato, para a BLG obtida através

de intercalação por H<sub>2</sub>, nota-se uma estrutura quase completamente acima de  $E_f$ , o que estaria de acordo com o *gap* de um material dopado tipo-p. Além disso, existem evidências da existência de *gap* para BLG crescida sobre SiC [16,19].

O espectro medido para amostra intercalada com O<sub>2</sub> e bubbler (curva verde), assemelha-se ao exibido pela intercalada com H<sub>2</sub> (curva azul). Estes apresentam basicamente o mesmo mínimo de condutividade de tunelamento e dependência energética. A grande diferença observada entre os espectros está na região em torno de  $E_f$ . Enquanto para a amostra intercalada com H<sub>2</sub> foi observado um platô, na intercalada com O<sub>2</sub> a condutividade apresenta uma pequena dependência com a energia, que pode ser visto entre 0 V a 4 V. Como ambas as amostras possuem dopagem assimétrica em relação às camadas e são desacopladas do substrato (*quasi-free-standing*), espera-se que as densidades de estados das amostras sejam similares, pequenas diferenças podem existir devido à interface criada durante o processo de intercalação e até mesmo devido ao tipo de ponta usada durante as medidas. Enquanto na intercalação com hidrogênio cada átomo de H passiva uma ligação pendente na superfície do SiC, devemos lembrar que a estrutura do óxido na interface grafeno/SiC não é bem conhecida e, que, caso seja desordenado, pode introduzir um potencial aleatório na rede que alteraria a forma do espectro. Não se deve desconsiderar que as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e os possíveis efeitos de ponta. Lembrando, as medidas foram realizadas por pontas diferentes.

Quanto ao espectro obtido para a amostra intercalada por O<sub>2</sub>, em ar (curva vermelha), apesar de não ser tão próximo ao obtido para as outras duas amostras, ainda assim, apresenta algumas semelhanças em relação ao obtido por intercalação por H<sub>2</sub> (curva azul). Uma estrutura tipo *gap* pode ser observada deslocada para energias superiores a  $E_f$ , entretanto, possuindo uma largura de aproximadamente cerca 700 mV. O mínimo de condutividade de tunelamento está mais próximo de zero e a curva é mais assimétrica do que as outras medidas. De acordo com Bom *et al* [27] e Oliveira *et al.* [13] a intercalação a partir de O<sub>2</sub> em ar e com bubbler, resulta no mesmo tipo de interface. Portanto, espera-se que a estrutura eletrônica destas amostras também sejam parecidas, o que não ocorreu. A largura do *gap* de 700 mV não está de acordo com os valores observados para bicamadas AB, que são normalmente de até cerca de 350 mV [28]. Obviamente, seria muito interessante a produção de amostras com *gap* tão elevado, mas este resultado necessita ser investigado com mais detalhes. Um efeito plausível para explicação deste resultado seria o tipo da ponta utilizada nesta amostra. A corrente de tunelamento é uma convolução das densidades de estado entre ponta e amostra, se a densidade de estados da ponta não for aproximadamente constante, a

curva do espectro apresentará uma estrutura diferente da densidade de estados da amostra. Deste modo, com relação às curvas apresentadas, aparentemente o espectro para a amostra intercalada por O<sub>2</sub> em ar não representa precisamente a densidade de estados da amostra.

Embasados nas discussões acima, nos resultados obtidos por Oliveira et al [13] em relação à dopagem assimétrica de amostras intercaladas por O<sub>2</sub> e nos resultados obtidos por Mammadov et al. [16] e Ulstrup et al.[19] para intercalações por H<sub>2</sub>, podemos considerar a existência de fortes indícios que a estrutura tipo *gap* observada no espectro da amostra intercalada por H<sub>2</sub> seja devida a um *gap* real na estrutura eletrônica deste material. A existência do *gap* nas amostras intercaladas por O<sub>2</sub>, não deve ser descartada, pois a pequena dependência em energia encontrada para a curva dI/dV próximo de  $E_f$  pode estar relacionada às condições experimentais. Estes resultados ainda não são conclusivos, para investigações mais adequadas os experimentos devem ser realizados em condições mais apropriadas, como baixa temperatura e vácuo ( $\sim 10^{-6}$  mbar).

Durante este trabalho tínhamos a proposta de realizar a caracterização elétrica sobre as 3 amostras que realizamos os estudos de STM-STS mas, devido às dificuldades encontradas no processamento dos dispositivos, não houve tempo hábil para a caracterização de todas neste trabalho. Além disso, os dispositivos contariam com um *top-gate* eletroquímico, realizado através do gel iônico, o qual ainda não havia sido utilizado por nenhum dos pesquisadores envolvidos neste trabalho. Após se conseguir dominar as técnicas para a produção de dispositivos sobre os substratos de SiC, optou-se por realizar os testes com o gel primeiramente sobre a amostra FG540, devido ao interesse de se realizar medidas mais precisas de STM-STS sobre as restantes.

A máscara utilizada para fazer os contatos possui três dispositivos de 5 pontas e um eletrodo de *gate*, que estão indicados na **Fig. 6.15 (a)**. Devido a complicações durante a fabricação do dispositivo algumas das trilhas romperam e determinou-se que as medidas fossem realizadas apenas por 2 pontas (*Source/Drain*). As pontas medidas estão indicadas na **Fig. 6.15 (b)**. Na **Fig. 6.15 (c)** pode ser visualizada a imagem de AFM do dispositivo. Este apresenta vários resíduos sobre os canais da BLG, os quais não foram possíveis remover durante este trabalho. Também se percebe que o canal de condução elétrica está perpendicular aos degraus que compõem a superfície da amostra, isto pode gerar efeitos indesejados que serão discutidos mais adiante.

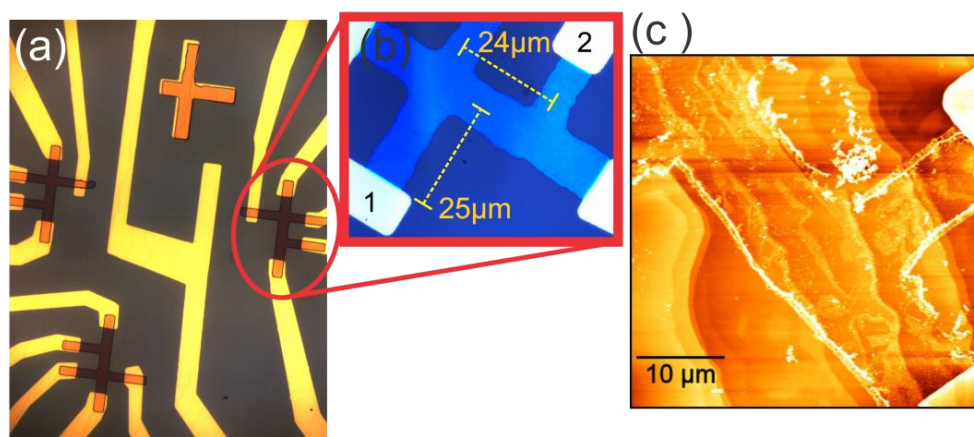


Fig. 6.15: (a) Imagem óptica da forma dos contatos, podem ser vistos 3 dispositivos e, ao meio, o canal de *gate*. Sobre os dispositivos (em escuro) há *resist* depositado, com objetivo de proteger o grafeno desta região do *etching*. (b) Zoom do dispositivo. Destaque sobre o canal de bicamada de grafeno. Os números indicam *Source* (1) e *Drain* (2) utilizados durante as medidas em baixa temperatura. (c) Imagem de AFM do dispositivo. São observadas várias impurezas sobre o canal da bicamada e, principalmente, sobre as bordas.

Os primeiros testes sobre o dispositivo foram realizados em uma *probe station* em temperatura e pressão ambiente. Neste concentrou-se em medir quais contatos estavam funcionando e se medidas em contatos diferentes resultariam em valores distintos. Também foi realizado um teste de fuga de corrente para que pudessem ser determinados quais seriam os valores máximos de tensão aplicados sobre o gel iônico sem que esse conduzisse (Fig. 6.16).

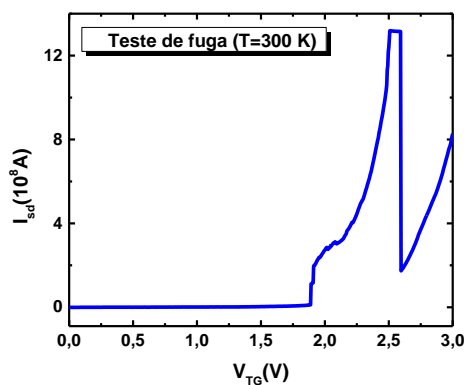
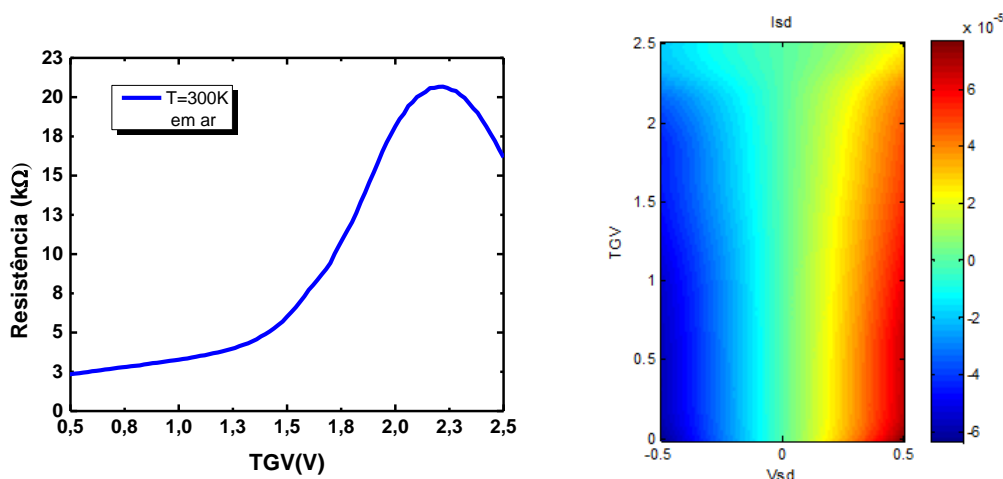


Fig. 6.16: Teste de fuga em relação ao potencial aplicado sobre o gel iônico. Medido em temperatura e atmosfera ambiente.

Para as medidas em atmosfera ambiente, o gel iônico mostrou uma fuga exponencial para valores de tensão mais altos que 2,5 V. Assim, decidimos que o valor máximo de *top-gate* aplicado seria então 2,5 V, para que a corrente de fuga não interferisse nas medidas. Na Fig. 6.17 é exibida a curva da resistência em função do *top-gate* aplicado, nesta pode-se observar que para aproximadamente 2,3 V tem-se o ponto de Dirac. A corrente medida no dispositivo é da ordem de  $5 \times 10^{-5}$  A, sendo mais

de 100 vezes maior que a fuga. Também é possível observar na **Fig. 6.17** um mapa da variação da corrente em função do *top-gate* e da tensão entre o *source* e o *drain* ( $V_{sd}$ ) aplicado sobre o dispositivo. Como esperado, ao se aproximar de valores próximos ao ponto de Dirac há uma atenuação na corrente devido a diminuição na densidade de estados, contudo não foi observado um *gap*.



**Fig. 6.17:** À esquerda é exibida a curva de *top-gate* mantendo-se a tensão  $V_{sd}$  igual à 10 mV. Pode-se observar o ponto de Dirac para valores próximos a 2,3 V. À direita, é observado um mapa  $I_{sd} \times V_{sd}$  para diferentes valores de TGV. É possível notar uma queda na corrente medida ao se aumentar a tensão sobre o *top-gate*, .

Ao se carregar a amostra no criostato realizou-se medidas à baixa pressão ( $\sim 1 \times 10^{-4}$  mbar) a fim de se determinar o quanto a atmosfera ambiente interferia sobre as medidas. Logo se notou uma expressiva queda na corrente de fuga, mesmo para tensões superiores a 2,5 V, sendo cerca de 10 vezes menor do que a medida em ar (**Fig. 6.18 (a)**). Desta forma, pôde-se aumentar as tensões aplicadas sobre o *top-gate* sem que correntes de fuga interferissem nas medidas, que eram da ordem de  $1 \times 10^{-4}$  A.

A diferença observada entre a corrente de fuga em ar e em vácuo está, provavelmente, relacionada ao fato do polímero utilizado na produção do gel ser higroscópico, ou seja, absorver a umidade do ar, a água atua como doadora de portadores de carga para o polímero [29], de forma que em atmosfera ambiente a umidade do ar aumenta a corrente de fuga observada no gel. Outra característica do gel observada é que para temperaturas abaixo de cerca de 220 K ele congela, tornando-se impossível variar a polarização deste, ou seja, abaixo desta temperatura não é possível variar a tensão de *gate*. Então, para realizar medidas à baixa temperatura, escolhia-se uma tensão de *gate* e então resfriava a amostra com essa tensão fixa. Para mudar o valor da tensão, a amostra era aquecida e a tensão de *gate* alterada, seguida de um novo resfriamento para realização de outra medida.



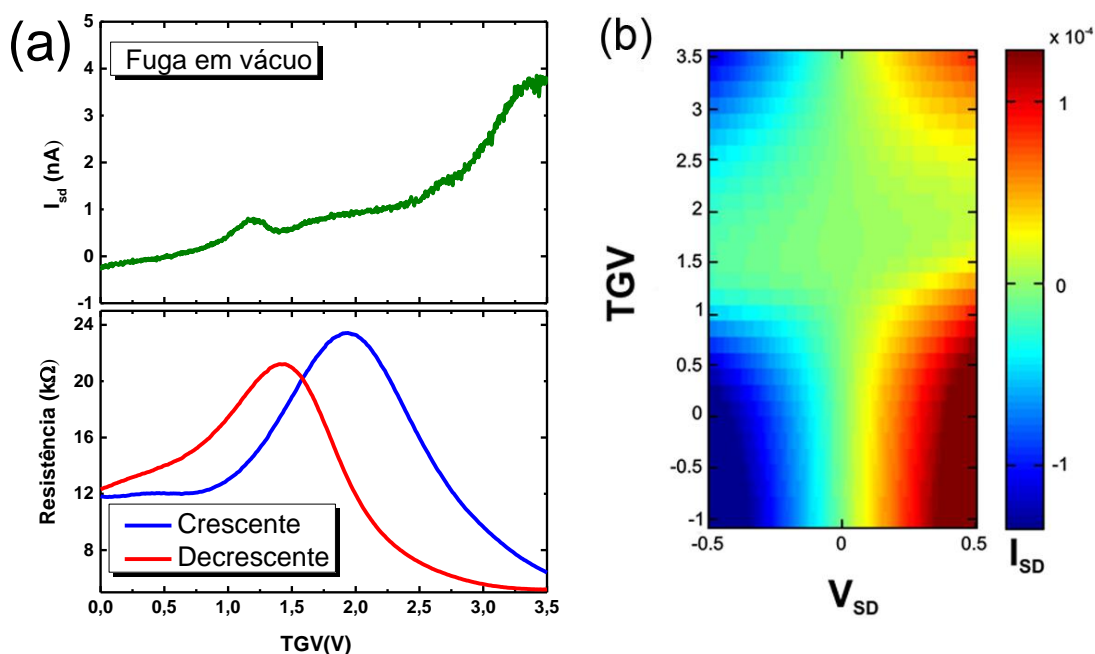


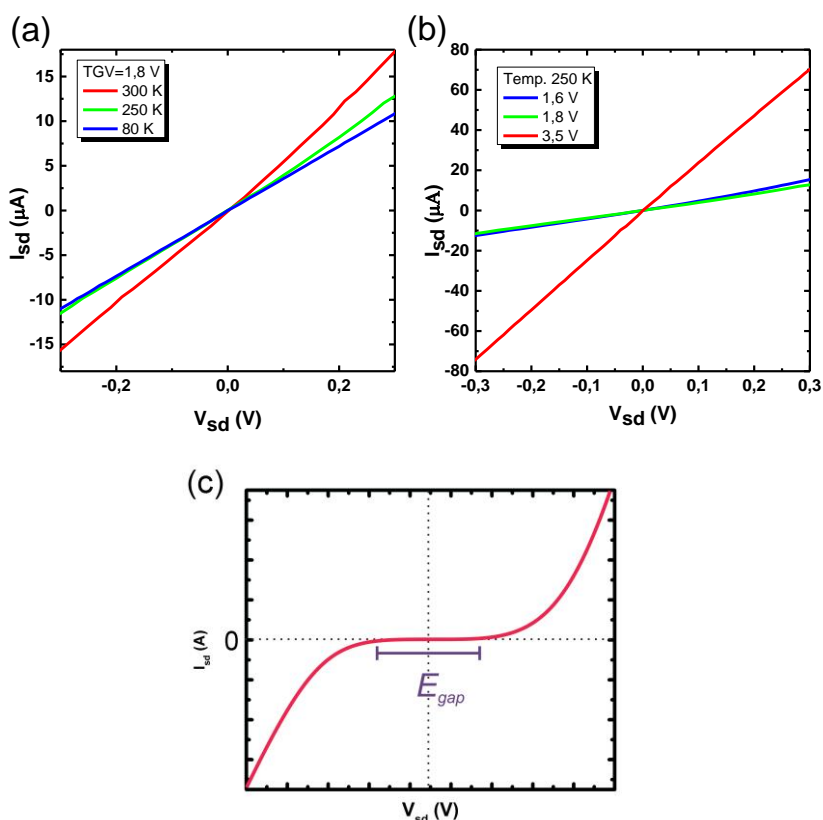
Fig. 6.18: (a) Na parte superior é vista a curva da corrente de fuga para o dispositivo em baixa pressão. Na parte inferior, podemos ver a curva de resistência em função do TGV aplicado, para um  $V_{sd}$  fixado em 0,1 V. Em azul a curva corresponde a valores de TGV crescente, 0 à 3,5 V. Em vermelho vemos a curva de do TGV decrescente, 3,5 à 0 V. (b) Mapa da dependência da  $I_{sd}$  em relação ao TGV e  $V_{sd}$  em baixa pressão. Assim como em ar nota-se uma atenuação da corrente, aqui para valores de TGV acima de 1,0 V e esta volta a crescer para TGV maiores que 2,5 V.

As curvas de fuga e Resistência em função do *top-gate* são exibidas na **Fig. 6.18**, para um valor fixo de  $V_{sd}$  de 0,1 V. O ponto de Dirac foi observado em valores mais baixos, aproximadamente 2 V. Este apresentou histerese em relação as tensões aplicadas pelo *top-gate*, que foi observada nas medidas em ar também. A histerese normalmente é relacionada à presença de gases, resíduos sobre a superfície do canal de grafeno e cargas elétricas superficiais do substrato, estes criam uma blindagem eletrostática durante a aplicação do *top-gate* [30,31]. Em temperatura ambiente (300K) obteve-se um mapa em vácuo de curvas  $I_{sd} \times V_{sd}$ , variando a tensão de *top-gate*, a fim de se verificar a concordância das medidas em atmosfera ambiente e o comportamento do transporte para tensões superiores a 2,5 V. Nota-se, através do mapa (**Fig. 6.18 (b)**), que passado os valores próximos ao ponto de Dirac, intensidades maiores de corrente voltam a ser atingidas. As medidas foram limitadas a *top-gate* 3,5 V para prevenir qualquer interferência de correntes de fuga.

Visto que, para a curva de *gate* à temperatura ambiente e baixa pressão, o ponto de Dirac é observado em tensões próximas de 1,8 V (**Fig. 6.18 (a)**), fixou-se a tensão neste valor e abaixou-se a temperatura para que efeitos de excitação térmica fossem atenuados a fim de se medir o *gap* da bicamada. Como é visto na **Fig. 6.19 (a)** foram realizadas medidas  $I_{sd} \times V_{sd}$ , para as temperaturas, 300 K, 250 K e 81 K. Notam-se uma

leve deflexão na curva indicando uma queda na corrente elétrica para baixas temperaturas, mas não observamos um comportamento esperado para um material com um *gap*. Neste caso, esperaríamos observar uma curva parecida com a apresentada na **Fig. 6.19 (c)**, onde, para certo intervalo de tensão  $V_{sd}$  a corrente se torna nula, devido ao fato da tensão ser inferior ao *gap*, ou seja, não conseguir excitar os portadores de carga. Pode-se ver na **Fig. 6.19 (b)** o comportamento da corrente em temperatura de 250 K para tensões de *top-gate* próximas ao ponto de Dirac em comparação a tensões mais elevadas. É possível notar uma acentuada queda da corrente para valores de *top-gate* próximos ao ponto de Dirac.

Infelizmente os resultados obtidos durante este trabalho não apontam a abertura de um *gap* para a amostra de BLG obtida por intercalação com  $O_2$  em ar. Ao abaixar a temperatura com *top-gate* próximo ao ponto de Dirac esperava-se ver uma grande atenuação da corrente, e como observado na **Fig. 6.19 (a)** há uma variação próxima de  $5 \mu A$  entre a corrente medida entre 300 e 80 K. Este resultado vai contra as expectativas, principalmente devidos aos indícios da abertura de *gap* obtidos por Ulstrup *et al.* [19].



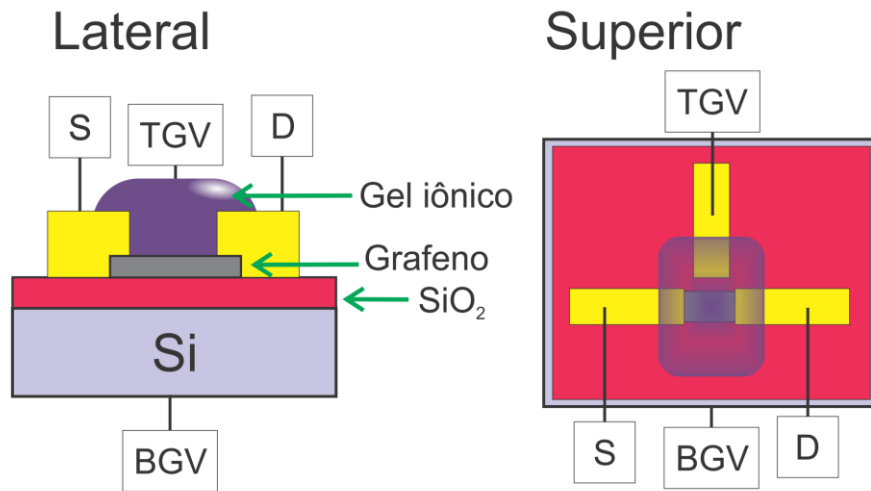
**Fig. 6.19:** Curva  $I_{sd} \times V_{sd}$  obtida (a) para diferentes temperaturas com TGV fixa em 1,8 V e (b) para diferentes TGV a 250 K. (c) ilustrada representando qualitativamente o comportamento esperado para a curva  $I_{sd} \times V_{sd}$  na presença de um *gap* de energia.

Para que possamos estimar características como mobilidade eletrônica do dispositivo e densidade de portadores induzidos pelo gel iônico é preciso conhecer a



capacitância do gel. A determinação desta foi desenvolvida a partir da colaboração do estudante de doutorado Alisson Cadore.

Foram fabricados dispositivos a partir de amostras de grafeno esfoliado sobre Si-SiO<sub>2</sub>. Desta forma uma tensão de *back-gate* poderia ser aplicada sobre o grafeno através do óxido de silício (SiO<sub>2</sub>). Então se aplicou o gel iônico da forma descrita no capítulo 4 sobre o dispositivo, confeccionando um *top-gate*. Também foram usados exatamente o mesmo gel e modo de aplicação que foram empregados para a amostra estudada neste trabalho (FG540). Pode ser visto na **Fig. 6.20** uma ilustração do perfil das amostras fabricadas pelo Doutorando Alisson.



**Fig. 6.20:** Visão lateral e superior do dispositivo confeccionado em colaboração com o Doutorando Alisson Cadore. Nesta montagem tem-se um *back-gate* realizado pelo óxido de silício e *top-gate* pelo gel iônico, ambos descritos na ilustração.

O estudo da capacitância é realizado aplicando-se um valor de *top-gate* e variando o *back-gate*. Fazendo isso para vários valores de *top-gate* obtém-se um mapa que mostra a variação do ponto de Dirac em relação aos *gates* aplicados sobre o canal. A carga sobre o grafeno será neutralizada quando,

$$n_i + n_{BG} + n_{TG} = 0 \quad (6.1)$$

onde,  $n_i$ ,  $n_{BG}$  e  $n_{TG}$  são respectivamente as densidades de portadores, intrínseco, induzido pelo *back-gate* e induzido pelo *top-gate*. Sabendo que a  $n = C \cdot V$ , para o ponto de neutralidade do grafeno podemos obter de (6.1):

$$V_{TG} = - \left( \frac{C_{BG}}{C_{TG}} V_{BG} + \frac{n_i}{C_{TG}} \right) \quad (6.2)$$

Onde  $C_{BG}$  e  $C_{TG}$  são as capacitâncias associadas ao *back-gate* e ao *top-gate*, respectivamente. Assim,

considerando as capacitâncias constantes, para os pontos de neutralidade do grafeno a relação de  $V_{TG}$  com  $V_{BG}$  é linear, com coeficiente angular  $-(C_{BG}/C_{TG})$ .

A capacitância do *back-gate* é de  $1,15 \times 10^{-2} \mu\text{F}/\text{cm}^2$  para  $\text{SiO}_2$  com espessura de 285 nm. Para estimar a capacitância do gel foram realizadas medidas sobre três dispositivos, dois de monocamada e um de bicamada de grafeno. Mapas onde as cores indicam a resistência do canal de grafite em função das tensões  $V_{TG}$  e  $V_{BG}$  são obtidos para as amostras, e podem ser observado na **Fig. 6.21**, onde **Fig. 6.21 (a)** foi obtido para uma amostra de monocamada, em ar (à esquerda) e em vácuo (à direita). Na **Fig. 6.21 (b)** são exibidos os valores máximos da resistência (ponto de neutralidade) medidos nos mapas e na **Fig. 6.21 (c)** temos a medida realizada para a bicamada em ar.

As curvas representadas na **Fig. 6.21 (b)** mostram a dependência de  $V_{TG}$  e  $V_{BG}$  para os pontos de neutralidade do canal de grafeno. Esta dependência é claramente não linear e está em desacordo com o modelo utilizado aqui para o cálculo da capacitância  $C_{TG}$ .

Para entender a não linearidade encontrada nas medidas deve-se considerar algumas propriedades do gel iônico que diferem dos dielétricos sólidos comumente usados. Os dispositivos medidos são do tipo transistor de efeito de campo (**FET**, *field electric transistor*), e podem ser descritos por um capacitor de placas paralelas, sendo o grafeno, que é um material de baixa densidade de estados, uma das placas. Desta forma, a capacitância total associada a cada *gate* é dada por:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_q} \quad (6.3)$$

Onde,  $C_T$ ,  $C_g$  e  $C_q$ , são, respectivamente a capacitância, total, geométrica e quântica. Esta última, ao contrário da capacitância geométrica, depende da densidade de estados do sistema [32,33]. Em dispositivos FET de grafeno com dielétricos sólidos, como por exemplo, o  $\text{SiO}_2$ , a capacitância geométrica ( $\sim 10^{-2} \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) é muito menor que a capacitância quântica (tipicamente da ordem de  $1 - 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), portanto o efeito de  $C_q$  é desprezível. Contudo, para *gates* eletroquímicos, a  $C_g$  da EDL (*Electric double layer*) é muito grande, até 2 ordens de grandeza maior do que os encontrados para dielétricos sólidos, conforme já discutido na seção 5.4. Desta maneira  $C_q$  tem uma contribuição significativa ou até mesmo dominante sobre a capacitância total do sistema [32]. Como  $C_q$  está associada à densidade de estados do grafeno, então ela depende do nível de dopagem do grafeno, ou seja, ela não é constante durante a variação da tensão de *gate*. Como exemplo, na **Fig. 6.22** é observado a curva da capacitância total e quântica da

monocamada de grafeno com *gate* eletroquímico obtida por Jilin Xia *et al.* [32], que dependem fortemente da tensão de *gate* aplicada sobre o grafeno. Por esta razão, as curvas apresentadas na **Fig. 6.22** não apresentam comportamento linear. Ainda que as curvas apresentadas na **Fig. 6.21** possam ser ajustadas por outras funções, estas só representariam a capacitância do sistema até a tensão de *top-gate* 0,8 V, já que a capacitância quântica depende fortemente da tensão. Como o ponto de neutralidade da BLG sobre SiC está em cerca de 1,8 V o valor estimado não poderia ser aplicado à amostra estudada para calcular a concentração de carga e, conseqüentemente a mobilidade.

Comparando-se os mapas obtidos para a mesma amostra em ar e em vácuo (**Fig. 6.21 (a)**), observamos que as curvas obtidas (**Fig. 6.21 (b)**) possuem a mesma forma e são paralelas, ou seja, entre elas há apenas um deslocamento constante em  $V_{BG}$ , indicando uma dopagem intrínseca distinta do grafeno em ar e vácuo, que translada a curva. Esta diferença de dopagem provavelmente ocorre devido à quantidade de  $H_2O$  adsorvida no sistema. Portanto, pode-se afirmar que a capacitância do gel não foi influenciada pela atmosfera.

Uma maneira de se estimar ao menos a ordem de grandeza da capacitância do gel sobre a amostra de BLG (FG540) é levar em consideração que a amostra medida neste trabalho foi preparada no mesmo laboratório sobre o mesmo tipo de substrato e condições que as amostras investigadas por Oliveira *et al* [13]. Como a dopagem da BLG é devido às propriedades do substrato [16,20], a amostra estudada neste trabalho possui uma dopagem próxima a  $1,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Sendo que seu ponto de neutralidade foi observado em cerca de 1,8 V, temos uma capacitância próxima a  $1,2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , que está de acordo com os valores normalmente obtidos para *gates* eletroquímicos [34]. Este valor é 100 vezes maior que a capacitância medida para o óxido de silício.

Pode-se estimar a mobilidade  $\mu$ , através da geometria do dispositivo e da derivada da curva  $I_{sd} \times V_{TG}$ . Considerando o caminho do ponto 1 ao ponto 2 da **Fig. 6.15 (b)**, temos uma aproximação da geometria atravessada pelos portadores de carga, que é dada por um comprimento de  $L=74 \mu\text{m}$  e largura  $w=10 \mu\text{m}$ . A mobilidade será dada por:

$$\mu = \frac{dI}{dV_{TG}} \cdot \frac{L}{W \cdot V_{sd} \cdot C_{TG}} \quad (6.4)$$

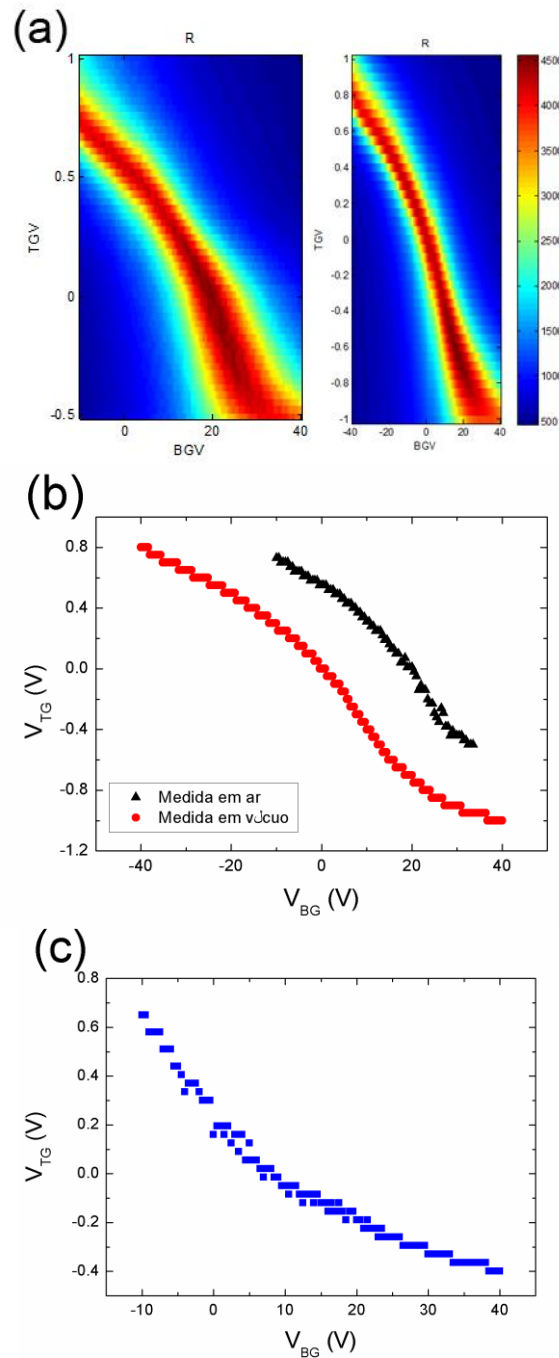
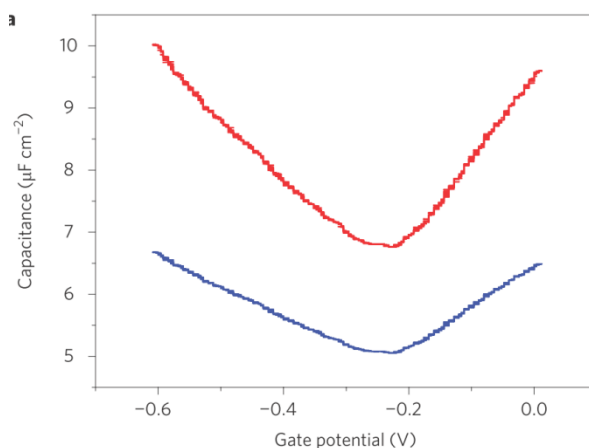


Fig. 6.21: Mapas da variação do ponto de Dirac em função dos *gates top/back*, obtidos pelo doutorando Alisson Cadore. Para a mesma amostra temos, em ar (à esquerda) e vácuo (à direita). (b) Picos de resistência extraídos dos mapas mostrados em (a). (c) Medidas realizadas em ar sobre a bicamada.

Embora não conheçamos  $C_{TG}$  no ponto onde a derivada  $dI/dV_{TG}$  é calculada, este ponto está apenas a cerca de 0,2 V do ponto de Dirac. Portanto, podemos, de forma aproximada, assumir que a capacitância tenha este mesmo valor e estimar a mobilidade de portadores na amostra. Desta forma, a mobilidade encontrada é de cerca de 40  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , tanto para elétrons quanto para buracos.



**Fig. 6.22:** Dependência da capacitância quântica (vermelho) e capacitância total (azul) em função da tensão de gate para um dispositivo de monocamada de grafeno gate eletroquímico, conforme obtido por Jilin Xia et al [32]

Embora o valor encontrado seja uma aproximação, a mobilidade real não deve ser muito superior à encontrada, o que é um valor muito baixo, visto que para o grafeno epitaxial a mobilidade de portadores à temperatura ambiente é tipicamente de cerca de  $3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [35]. Valores tão baixos mostram, claramente, que existe algum fator induzindo uma grande degradação das propriedades eletrônicas do material, o que justificaria não conseguirmos observar o *gap* por medidas de transporte.

Este baixo valor para a mobilidade pode ser causado pelo fato do canal de grafeno do dispositivo possuir uma baixa qualidade estrutural em algumas regiões. Como pode ser observado na imagem de STM (**Fig. 6.13 (c)**), a superfície da amostra apresenta vários defeitos que podem comprometer a mobilidade do grafeno. Além disso, o próprio óxido formado pela intercalação na interface grafeno-SiC pode causar esta baixa mobilidade.

Também é necessário considerar que os dispositivos estão localizados sobre uma região com superfície altamente irregular, onde os portadores têm de atravessar vários degraus entre os pontos 1 e 2, como mostrado na **Fig. 6.15**. A influência dos degraus sobre o transporte elétrico de dispositivos sobre SiC tem sido investigada por vários grupos, onde já é demonstrado que a densidade e altura dos degraus causam uma degradação das propriedades de transporte do grafeno, aumentando sua resistência [36–39]. Este efeito também já foi observado em bicamadas de grafeno intercaladas com  $\text{H}_2$  [40]. Este aumento na resistência é atribuído à diminuição no número de portadores [36,40,41] e à desordem no processo de crescimento que ocorre nas bordas dos degraus, gerando um grafeno de baixa qualidade nesta região [42,43]. No primeiro caso, deveríamos esperar um pico secundário, ou um ombro, na curva de *gate* (**Fig. 6.18 (a) inferior**). Como isso não foi observado, este efeito é, provavelmente, secundário, ou seja, está sendo mascarado por outros efeitos predominantes que

causam alargamento do pico de resistência. Além disso, embora nos terraços o óxido existente na interface com o substrato seja uniforme, na região das bordas dos degraus ele é irregular e, provavelmente, amorfo, conforme observado por Oliveira *et al* [44] por imagens de TEM. Uma interface irregular nesta região pode causar a introdução de potenciais aleatórios sobre o grafeno, degradando suas propriedades de transporte. A introdução do *gate* eletroquímico pode reduzir a mobilidade, como é reportado por Browning *et al* [45]. É observado que ao se depositar o líquido iônico sobre o dispositivo, impurezas carregadas e fônons no líquido iônico podem causar uma redução na mobilidade do grafeno. Entretanto, apesar destes efeitos, Browning *et al.* [45] obteve mobilidades de até 2000 cm<sup>2</sup>/Vs à temperatura ambiente para monocamadas de grafeno epitaxial sobre SiC(0001) e Pachoud *et al.* [29] obteve mobilidades de portadores de até 2800 cm<sup>2</sup>/Vs à mesma temperatura, para monocamadas de grafeno sobre SiO<sub>2</sub>/Si, ambos com *gate* eletroquímico. Portanto, embora significativo, este efeito não parece ser o mais relevante para a baixa mobilidade no dispositivo medido neste trabalho.

Evidentemente, devemos nos lembrar do fato das medidas terem sido realizadas utilizando apenas duas pontas, não nos possibilita isolar os efeitos da resistência de contato sobre o valor da resistência total da amostra. O que também contribui para uma pequena redução da mobilidade encontrada.

Pelos resultados obtidos através das medidas de transporte, observamos que pequenas variações na tensão podem gerar um grande campo elétrico, induzindo uma grande quantidade de portadores sobre o canal de grafeno. Por se tratar de um dispositivo sobre uma bicamada de grafeno com empilhamento AB, um *gap* na estrutura de energia era esperado, contudo este não foi observado através das medidas de transporte. Embora as medidas de STS indique uma estrutura tipo *gap*, deve-se considerar que esta medida é local, ou seja, realizada em uma superfície plana e sem defeitos possuindo uma área de poucos nm<sup>2</sup>. Para o transporte a medida é realizada por toda extensão do canal, dependendo da estrutura de uma área muito maior de grafeno.

Diante dos possíveis defeitos estruturais apresentados para a amostra FG540, da geometria do dispositivo, na qual os portadores cruzavam vários degraus, o que compromete o transporte eletrônico e da baixa mobilidade estimada, seria realmente improvável a observação da abertura de um *gap* para este dispositivo.

Conforme relatado por Oliveira *et al* [13], através de medidas de Raman e ARPES, as bicamadas geradas a partir da intercalação por oxigênio possuem uma alta qualidade estrutural, apresentando estruturas de bandas bem definidas, onde as bandas  $\pi$  são facilmente observadas. Portanto apesar da qualidade de amostras intercaladas a partir de oxigênio não ser igual às intercaladas por hidrogênio, a quantidade de defeitos

observadas nesta amostra por STM não corresponde ao esperado. Como não houve uma caracterização desta amostra antes da intercalação, não é possível afirmar se os defeitos estruturais foram formados durante o processo de intercalação. A partir da amostra FG379 intercalada durante este trabalho por O<sub>2</sub> em atmosfera controlada, pode-se observar por medidas de STM alguns defeitos sobre sua superfície após a intercalação, mas não tantos quantos os observados sobre a amostra FG540. Desta forma acredita-se esta amostra poderia já apresentar baixa qualidade antes da intercalação.

## REFERÊNCIAS

- [1] V. Borovikov, A. Zangwill, Step-edge instability during epitaxial growth of graphene from SiC(0001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 80 (2009) 1–4.
- [2] D.S. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K. Von Klitzing, U. Starke, J.H. Smet, Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO<sub>2</sub>, *Nano Lett.* 8 (2008) 4320–4325.
- [3] J. Röhrli, M. Hundhausen, K. V. Emtsev, T. Seyller, R. Graupner, L. Ley, Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001), *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 201918-20 to 201918-23.
- [4] P. Lauffer, K. V Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC (0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 155426-1 to 155426-10.
- [5] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, J.Y. Veullen, Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 235408-1 to 235408-4.
- [6] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S. a Reshanov, J. Röhrli, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat. Mater.* 8 (2009) 203–207.
- [7] G.M. Rutter, J.N. Crain, N.P. Guisinger, T. Li, P.N. First, J. a Stroscio, Scattering and interference in epitaxial graphene, *Science.* 317 (2007) 219–222.
- [8] S. Nie, R.M. Feenstra, Tunneling spectroscopy of graphene and related reconstructions on SiC(0001), *J. Vac. Sci. Technol. A.* 27 (2009) 1052–1057.
- [9] V.W. Brar, Y. Zhang, Y. Yayan, T. Ohta, J.L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. Horn, M.F. Crommie, Scanning tunneling spectroscopy of inhomogeneous electronic structure in monolayer and bilayer graphene on SiC, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 122102-1 to 122102-4.
- [10] S.L. Wong, H. Huang, Y. Wang, L. Cao, D. Qi, I. Santoso, W. Chen, A.T.S. Wee, Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC (0001) by fluorine intercalation from a molecular source, *ACS Nano.* 5 (2011) 7662–7668.
- [11] M.H. Oliveira, T. Schumann, M. Ramsteiner, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Influence of the silicon carbide surface morphology on the epitaxial graphene formation, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 111901-1 to 111901-3.



- [12] D.A. Schmidt, T. Ohta, T.E. Beechem, Strain and charge carrier coupling in epitaxial graphene, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 235422-1 to 235422-8.
- [13] N.M. Bom, M.H.O. Jr., G.V. Soares, C. Radtke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Synergistic effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0001) via thermal treatments, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 83–89.
- [14] T. Seyller, Passivation of hexagonal SiC surfaces by hydrogen termination, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) S1755–S1782.
- [15] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 1–27.
- [16] S. Mammadov, J. Ristein, R.J. Koch, M. Ostler, C. Raidel, M. Wanke, R. Vasiliauskas, R. Yakimova, T. Seyller, Polarization doping of graphene on silicon carbide, *2D Mater.* 1 (2014) 1–10.
- [17] E. V. Castro, K.S. Novoselov, S. V. Morozov, N.M.R. Peres, J.M.B.L. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A.K. Geim, A.H.C. Neto, J.M.B.L. Santos, J. Nilsson, A.K. Geim, A.H.C. Neto, Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 216802-1 to 216802-4.
- [18] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene, *Sci. Mag.* 313 (2006) 951–954.
- [19] S. Ulstrup, J.C. Johannsen, F. Cilento, J.A. Miwa, A. Crepaldi, M. Zacchigna, C. Cacho, R. Chapman, E. Springate, S. Mammadov, F. Fromm, C. Raidel, T. Seyller, F. Parmigiani, M. Grioni, P.D.C. King, P. Hofmann, Ultrafast dynamics of massive Dirac fermions in bilayer graphene, *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014) 257401-1 to 257401-5.
- [20] J. Ristein, S. Mammadov, T. Seyller, Origin of doping in quasi-free-standing graphene on silicon carbide, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 246104-1 to 246104-5.
- [21] G.M. Rutter, J.N. Crain, N.P. Guisinger, P.N. First, J. a Stroscio, Structural and electronic properties of bilayer epitaxial graphene, *ACS Nano.* 26 (2008) 938–943.
- [22] Z.F. Wang, Q. Li, H. Su, X. Wang, Q.W. Shi, J. Chen, J. Yang, J.G. Hou, Electronic structure of bilayer graphene: A real-space Green's function study, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 085424-1 to 085424-8.
- [23] J. Nilsson, A.H.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, Electronic properties of graphene multilayers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 266801-1 to 266801-4.
- [24] E. Sutter, D.P. Acharya, J.T. Sadowski, P. Sutter, Scanning tunneling microscopy on epitaxial bilayer graphene on ruthenium (0001), *Appl. Phys. Lett.*

- 94 (2009) 133101-1 to 133101-2.
- [25] Y. Zhang, V.W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl, M.F. Crommie, Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene, *Nat. Phys.* 4 (2008) 627–630.
- [26] T.O. Wehling, I. Grigorenko, A.I. Lichtenstein, A. V. Balatsky, Phonon-mediated tunneling into graphene, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 216803-1 to 216803-4.
- [27] N.M. Bom, M.H. Oliveira, G. V. Soares, C. Radtke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Synergistic effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0 0 0 1) via thermal treatments, *Carbon N. Y.* 78 (2014) 298–304.
- [28] B. Geng, J. Horng, Y. Zhang, T.-T. Tang, C.-H. Park, C. Girit, Z. Hao, M. Martin, A. Zettl, M. Crommie, S. Louie, F. Wang, Optical spectroscopy of bilayer graphene, *Phys. Status Solidi.* 247 (2010) 2931–2934.
- [29] A. Pachoud, M. Jaiswal, P.K. Ang, K.P. Loh, B. Oezylmaz, B. Özyilmaz, Graphene Transport at High Carrier Densities using a Polymer Electrolyte Gate, *A Lett. J. Explor. Front. Phys.* 92 (2010) 27001-p1 to 27001-p6.
- [30] H. Wang, Y. Wu, C. Cong, J. Shang, T. Yu, Hysteresis of Electronic Transport in Graphene Transistors, *ACS Nano.* 4 (2010) 7221–7228.
- [31] E. MANIA, Estudo de propriedades morfológicas, eletrônicas e de magneto transporte em grafeno depositado sobre talco, nitreto de boro e dióxido de silício, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- [32] J. Xia, F. Chen, J. Li, N. Tao, Measurement of the quantum capacitance of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 505–509.
- [33] S. Dröscher, P. Roulleau, F. Molitor, P. Studerus, C. Stampfer, K. Ensslin, T. Ihn, Quantum capacitance and density of states of graphene, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 014009-15 to 014009-17.
- [34] J.L. Xia, F. Chen, J.L. Tedesco, D.K. Gaskill, R.L. Myers-Ward, C.R. Eddy, D.K. Ferry, N.J. Tao, The transport and quantum capacitance properties of epitaxial graphene, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 162101-1 to 162101-3.
- [35] T. Schumann, K.-J. Friedland, M.H. Oliveira Jr., A. Tahraoui, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Anisotropic quantum Hall effect in epitaxial graphene on stepped SiC surfaces, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 235402-1 to 235402-5.
- [36] S.-H. Ji, J.B. Hannon, R.M. Tromp, V. Perebeinos, J. Tersoff, F.M. Ross, Atomic-scale transport in epitaxial graphene, *Nat. Mater.* 11 (2011) 114–119.
- [37] C.H. Lui, L. Liu, K.F. Mak, G.W. Flynn, T.F. Heinz, Ultraflat graphene, *Nature.* 462 (2009) 339–341.
- [38] C. Dimitrakopoulos, A. Grill, T.J. McArdle, Z. Liu, R. Wisnieff, D.A. Antoniadis,

- Effect of SiC wafer miscut angle on the morphology and Hall mobility of epitaxially grown graphene, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 96–99.
- [39] S.E. Bryan, Y. Yang, R. Murali, Conductance of Epitaxial Graphene Nanoribbons: Influence of Size Effects and Substrate Morphology, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 10230–10235.
- [40] T. Ciuk, S. Cakmakyapan, E. Ozbay, P. Caban, K. Grodecki, A. Krajewska, I. Pasternak, J. Szmidt, W. Strupinski, Step-edge-induced resistance anisotropy in quasi-free-standing bilayer chemical vapor deposition graphene on SiC, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 123708-1 to 123708-9.
- [41] T. Low, V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, Deformation and Scattering in Graphene over Substrate Steps, *Phys. Rev. Lett.* 096601 (2012) 1–4.
- [42] W. Strupinski, K. Grodecki, P. Caban, P. Ciepielewski, I. Jozwik-Biala, J.M. Baranowski, Formation mechanism of graphene buffer layer on SiC(0001), *Carbon N. Y.* 81 (2015) 63–72.
- [43] M.K. Yakes, D. Gunlycke, J.L. Tedesco, P.M. Campbell, R. L. C.R. Eddy, D.K. Gaskill, P.E. Sheehan, A. R, Conductance Anisotropy in Epitaxial Graphene Sheets Generated by Substrate Interactions, *Nano Lett.* 10 (2010) 1559–1562.
- [44] M.H. Oliveira, J.M.J. Lopes, T. Schumann, L.A. Galves, M. Ramsteiner, K. Berlin, A. Trampert, H. Riechert, Synthesis of quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons on SiC surfaces, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–7.
- [45] A. Browning, N. Kumada, Y. Sekine, H. Irie, K. Muraki, H. Yamamoto, Evaluation of Disorder Introduced by Electrolyte Gating through Transport Measurements in Graphene, *Appl. Phys. Express.* 9 (2016) 065102-1 to 065102-3.

## Capítulo 7

# Conclusões e Perspectivas

Durante este trabalho de mestrado construiu-se um sistema para o crescimento de grafeno epitaxial sobre substratos de carbeto de silício (SiC). O sistema consiste em uma câmara com capacidade de operar entre  $1 \times 10^{-5}$  mbar e a pressão atmosférica, equipada com uma unidade resistiva que nos permite trabalhar a temperaturas de até cerca de 1800 °C. Através das diversas medidas realizadas sobre várias amostras crescidas utilizando este sistema, como AFM, Raman, STM e STS, pode-se concluir que o sistema de crescimento desenvolvido neste mestrado é capaz de produzir monocamadas de grafeno epitaxial sobre substratos de carbeto de silício. As amostras apresentam irregularidades sobre a superfície, que parecem ser produzidas por arcos voltaicos entre os contatos de grafite, que são capazes de ejetar pó de grafite, contaminando a superfície da amostra. Nas regiões não afetadas por estas impurezas, a monocamada produzida apresenta boa qualidade estrutural, conforme observado por medidas de STM. Além disso, os espectros de STS mostram curvas típicas de monocamada de grafeno epitaxial sobre SiC. Entretanto, quando submetidas ao processo de intercalação com O<sub>2</sub>, estas amostras foram seriamente danificadas. Portanto, para o estudo dos efeitos de interface sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de bicamadas de grafeno, foi realizada a intercalação com H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em amostras de monocamada de grafeno de alta qualidade, fornecidas por nossos colaboradores do *Paul-Drude Institut für Festkörperelektronik*. Os resultados obtidos confirmam que a amostra intercalada durante este trabalho possui características semelhantes às das amostras que foram cedidas já intercaladas. Entretanto, os resultados de STM indicam que as amostras intercaladas com O<sub>2</sub> possuem qualidade estrutural inferior à amostra intercalada com H. Medidas de STS revelaram uma estrutura tipo *gap* na densidade de estados de algumas amostras. Embora, em alguns casos esta estrutura possa estar presente devido ao tunelamento inelástico mediado por fônons, esta justificativa não é válida para nossas observações, pois a estrutura observada não é simetria em relação à energia de Fermi. Além disso, ela está deslocada para energias acima de  $E_f$ , como esperado para o *gap* em amostras dopadas tipo-*p*.

Como as bicamadas obtidas por intercalação são altamente dopadas, foram desenvolvidos dispositivos com *top-gate* eletroquímico que nos possibilitaram realizar medidas elétricas próximo ao ponto de neutralidade das amostras. Isto se deve ao fato do *gate* eletroquímico ser capaz de induzir dopagens muito elevadas no grafeno (tipicamente entre  $10^{13}$  e  $10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$ ). Como consequência, observamos efeitos relacionados à capacitância quântica do grafeno, que acabaram dificultando a determinação da mobilidade de portadores de carga do grafeno. A mobilidade estimada apresentou um valor muito baixo ( $\sim 40$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ), o que pode ser explicado, principalmente, pela baixa qualidade estrutural da amostra medida e pelo fato do dispositivo atravessar vários degraus da superfície do SiC. Pelas medidas elétricas não foi possível determinar a existência do *gap*, o que pode ser justificado pelas mesmas razões que levaram à baixa mobilidade. Embora as medidas de STS indiquem a existência de um *gap*, devemos considerar que esta é uma medida local, realizada em áreas de poucos  $\text{nm}^2$ . Já as medidas de caracterização elétricas são realizadas através de canais que possuem comprimento e largura de aproximadamente  $75 \mu\text{m}$  e  $10 \mu\text{m}$ , respectivamente, sendo, assim, muito mais sensíveis à qualidade estrutural média do material.

Devido aos problemas encontrados durante a fabricação dos dispositivos, relatados no capítulo 5, neste trabalho foi possível fabricar dispositivos apenas sobre uma amostra. Assim, estes estudos ainda são inconclusivos. No entanto, planejamos dar continuidade às investigações sobre as propriedades eletrônicas de bicamadas com diferentes interfaces com o SiC. Para isso, testaremos processos mais eficientes para remoção de impurezas remanescentes sobre os canais de grafeno, e realizaremos a produção de dispositivos sobre um único terraço, de modo a evitar efeitos causados pelas bordas dos degraus.