

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS COM CONTATO TÚNEL PARA
SPINTRÔNICA EM GRAFENO

Bárbara Canto dos Santos

Tese de Doutorado

Porto Alegre, novembro 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

**FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS COM CONTATO TÚNEL PARA
SPINTRÔNICA EM GRAFENO¹**

Bárbara Canto dos Santos

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Edgar Schmidt e do Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Porto Alegre

2014

¹ Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

“The most essential part of our 2004 report was the electrical measurements, and this required a lot of work. For several months, Kostya and Serge Morozov were measuring full time, and I was around as well, discussing and analysing raw data, often as soon as they appeared on the screen. The feedback to our microfabrication guys was almost instantaneous. As always in the case of encountering a new system where one does not know what to expect, we had to be particularly careful in those first experiments. We disregarded any curve, unless it was reproducible for many devices and, to avoid any premature conclusions, we studied more than 50 ultra-thin devices. Those were years of hard work compressed into just a few months, but we were excited as every new device got better and better, and we could work 24x7, which typically meant fourteen hour day and no breaks for the weekends.”

Andre Geim in Randon Walk to Graphene, Nobel Lecture, December, 8, 2010.

AGRADECIMENTOS

A Assis Borges do Canto (*in memoriam*) por tudo que fez pela minha vida e pelos meus estudos até hoje.

A Vera T. do Canto Fialho por me incentivar a trabalhar no que eu gosto mesmo não sendo o caminho mais rentável, pelo incentivo psicológico, financeiro e pela facilitação de problemas do dia-a-dia nos últimos anos. Superar limitações da vida é admirável, mas esforçar-se para que a vida de outros não seja limitada é digno de um ser humano exemplar! Obrigada e Parabéns, pois eu não teria conseguido sem você!

A Prof. Daniel Lorscheitter Baptista, por tentar me transformar num ser humano mais paciente. Agradeço, principalmente por dividir comigo a autoria desse trabalho, as microscopias, grafenos, faltas de luz, corridas para pegar o último ônibus, viagens ao RJ, frustrações, alegrias, esfoliações, manuscritos, pesquisas, PMMA, evaporações, deposições, *pôsters*, leituras, AFM, amostras, oxidações,... Enfim, obrigada por ter me ensinado todas as técnicas experimentais que foram necessárias e por ter me dado a oportunidade de me tornar uma profissional melhor capacitada.

Ao Prof. João Schmidt, pela ousadia na proposição do tema. Por sempre manter as portas do Laboratório abertas para mim, por permitir que eu aprendesse a utilizar o *sputtering*, por permitir que sob sua orientação eu crescesse como pessoa e como profissional.

Ao Chefe de *Les Miserables* que é essencial ao meu desenvolvimento profissional desde a Iniciação Científica, pelo apoio, pelas ideias, ajuda, cafés, risadas, mas especialmente por acreditar em mim, como poucos. “Para ser feliz, é preciso ser feliz.”

Les Miserables, Rafael Cica, Milena, Artur e Jussara, o meu agradecimento por terem dividido comigo esses últimos anos em que muita coisa não saiu muito bem, em que eu vivi com os nervos a flor da pele e onde muita coisa estranha acabou acontecendo. A convivência com vocês fez com que tudo fosse um pouquinho menos pesado.

A Paola Chytry, pelos grafenos esfoliados, microscopias, companhia e chocolates nos momentos de maior estresse! Por permitir que eu pudesse dizer todas as críticas que eu via no trabalho, para que este fosse feito da melhor maneira possível. Posso dizer que minha primeira experiência orientando (não oficialmente) foi bem sucedida e devo a isso a você, muito obrigada!

Ao Marco Boff, por permitir meu crescimento profissional, por participar da minha vida, pelos conselhos, caronas, risadas, mas em especial, pelo exemplo de superação.

Ao Paulinho que é técnico sem emprego, físico sem diploma, professor sem status e construtor sem reconhecimento. Se você não tivesse me ensinado a utilizar o *sputtering*, não sei como teriam sido construídos os contatos elétricos deste trabalho.

Ao Sílvio Kirst, que superou ao meu lado os melhores e piores momentos. Obrigada pelo carinho, pela compreensão, pela calma, pela ajuda, obrigada por tudo!

Aos meus familiares pela presença em minha vida, em especial ao Seu Reynoldo por toda ajuda.

Aqueles que passaram pelo meu processo de aprendizagem no LAM, Janaína Borges, Angelo, Rafael Otoniel Cunha, Ivanessa Almansa, Matheus Kuhn e Artur Accioli, Luiza Seligman, obrigada.

A Professora Magale pelos conselhos, cafés, risadas, mas principalmente pelos papos sobre a vida acadêmica e a vida normal!

A Prof. Victória Herscovitz sempre disposta a participar da minha vida acadêmica, seus conselhos sempre tão especiais e renovadores de ânimo.

A Lucinha, Liane, Mari Eliane, Patrícia e a todos os bolsistas que a CPG teve durante o tempo que fui aluna.

A alguns professores especiais: Professora Alice, Deolinda, Luciano Rocha, Marcelo Quadros, Anderson Beatrice, Vânia Kraemer, Victória Herscovitz, Luiz Fernando Ziebell, Miguel Gusmão, Ruth de Souza Schneider (*in memoriam*).

Aos professores que sempre me acompanharam Cláudio Schneider, Rejane Teixeira, Ricardo Rego, Ives Araujo, Eliane Viet.

Aos funcionários da Oficina mecânica-IF, em especial Gervaldo pela amizade e profissionalismo. Ao Luiz Antônio pela ajuda com o sistema de refrigeração e pelo nitrogênio líquido.

Ao Professor Henri Boudinov e ao Laboratório de Microeletrônica-UFRGS por disponibilizar que grande parte do trabalho fosse realizado na Sala Limpa e pelos ensinamentos.

Ao Professor Paulo Pureur e ao Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo-UFRGS, em especial ao Fabiano e ao Saulo por toda ajuda e paciência em algumas medidas.

Ao Professor Paulo Fichtner por disponibilizar a utilização da Sala de Preparação de amostras do Implantador de Íons.

Ao Éder Britto pela ajuda, compreensão e pela preparação de algumas amostras.

Ao LACER-UFRGS, em especial ao Luiz Acaun por ensinar e ajudar na utilização do espectrômetro Raman.

Ao CBPF e aos Professores Luiz Sampaio, João Paulo Sinnecker e Rubem Sommer, pela oportunidade de utilizar o equipamento de Litografia por feixe de elétrons, junto ao LabNano. A DIMAT / Inmetro pela oportunidade na utilização de seus equipamentos e pelo financiamento na participação de suas escolas. Em especial, agradeço ao Cristol Gouveia pelo corte das amostras via FIB.

Ao Professor Waldemar Macedo e ao Alexandre pela deposição disponibilidade de uso do MBE.

As Instituições que financiaram a minha participação em Escolas e eventos: CAB-Instituto J.A. Balseiro – Bariloche/Ar, Finep, CBPF, INMETRO, CDTN/MG, Capes, Propesq-UFRGS, CNPq.

Ao CNPq, Capes, pelo financiamento através de bolsa e da taxa de bancada.

Às bibliotecárias Rosa, Cleusa, Claudette e Zuleica, da Biblioteca Professora Ruth de Souza Schneider, sempre fui muito bem atendida por vocês e agradeço muito a disponibilidade sempre acompanhada de um sorriso, mesmo quando eu precisava de um artigo de 1930.

A todos os professores e colegas que estão e passaram pelo Instituto de Física da UFRGS durante minha formação.

A Larissa Ebeling, minha melhor amiga que soube ser melhor amiga nos momentos em que minha vida acadêmica parecia desmoronar.

A Melina Bonisson, que mesmo de longe sempre me apoiou.

Encerro com um agradecimento especial a alguém que partiu pouco depois que eu realizei o sonho da defesa de tese, minha mãe Elza Catarina Costa do Canto (*in memoriam*), a última comemoração que tivemos foi por esta realização e esta será uma lembrança inesquecível. Agradeço pela vida que me permitiu ter, pela compreensão em eu estar ausente em alguns momentos e por reconhecer o quanto a vida acadêmica me agradava. E obrigada por me ensinar a sorrir de chorar e a chorar de sorrir, essencial para a carreira que escolhi.

Bárbara Canto

Porto Alegre, 03 de fevereiro de 2015.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado em detalhe a fabricação de dispositivos com contato túnel em grafeno, com foco nas caracterizações físico-químicas de barreiras túnel de Al_2O_3 , crescidas sobre grafeno. Uma investigação detalhada das interfaces $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{grafeno}$ é apresentada. Técnicas de caracterização tais como Raman, AFM, HRTEM, STEM, EDX, EELS são utilizadas, assim como processos de nanofabricação de dispositivos via litografia por feixe de elétrons. Os resultados mostram o crescimento de barreira via nucleação de clusters tipo Volmer-Weber e a existência de contatos $\text{Co}/\text{grafeno}$ via *pinholes* através da barreira. A fabricação de barreiras finas com espessura nominal de 1 nm resulta no recobrimento parcial do grafeno por camadas com espessura atingindo cerca de 4 nm. A espessura mínima de barreira para a cobertura total da superfície do grafeno é alcançada através da deposição nominal de uma camada de Al_2O_3 de 3 nm. A caracterização elétrica dos contatos apresenta um caráter assimétrico, semelhante a um diodo túnel, sendo resultante de componentes de contato túnel, associadas a possível formação de cargas e, também, condução via *pinholes*, assim como efeitos da geometria dos contatos.

ABSTRACT

In this work, we report the devices constructions and a detailed investigation of the structural and chemical characteristics of thin evaporated Al_2O_3 tunnel barriers of variable thickness grown onto single-layer graphene sheets. Advanced electron microscopy (HRTEM, STEM) and spectrum-imaging techniques were used to investigate the $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{graphene}/\text{SiO}_2$ interfaces. Direct observation of pinhole contacts was achieved using FIB cross-sectional lamellas. Spatially resolved EDX spectrum profiles confirmed the presence of direct point contacts between the Co layer and the graphene. The chemical nature of the Al_2O_3 barriers was also analyzed using electron energy loss spectroscopy (EELS). On the whole, the high surface diffusion properties of graphene led to Volmer-Weber-like Al_2O_3 film growth, limiting the minimal possible thickness for complete barrier coverage onto graphene surfaces using standard Al evaporation methods. The results indicate a minimum thickness of nominally 3 nm Al_2O_3 , resulting in a 0.6 nm rms rough film with a maximum thickness reaching 5 nm. The electrical characterization of the device contacts seems to be a resultant of tunneling contact behavior associated to charge trapping, pinhole contacts and geometry of the contacts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Estrutura da grafite: arranjos bidimensionais do átomo de Carbono (grafeno) conectados no eixo c [47].	24
Figura 2. 2 - Rede <i>honeycomb</i> do grafeno, mostrando as duas subredes triangulares e interdependentes, uma em azul (A) e a outra em marrom (B). A célula unitária está representada em vermelho [48].	24
Figura 2. 3 - Hibridização sp^2 . (a) orbitais s, p_x e p_y . (b) orbitais sp híbridos. (c) hibridização final sp^2 [Retirado e traduzido da referência 48].	28
Figura 2. 4 - Superposições sp^2 . (a) Superposições possíveis de orbitais. (b) superposições não possíveis [48].	28
Figura 2. 5 - (a) estrutura de rede do grafeno, com dois átomos por célula unitária. Representação dos vetores unitários (a_1 e a_2) e os vetores de primeiros vizinhos (δ_1, δ_2 e δ_3). (b) Primeira Zona de Brillouin, com os pontos de alta simetria representados [adaptado da referência 71].	30
Figura 2. 6 - Dispersão em energia para a banda σ calculada por tight-binding [48].	30
Figura 2. 7 - Dispersão em energia para a banda π calculada por tight-binding [48].	31
Figura 2. 8 - Dispersão em energia para as bandas σ e π calculada por tight-binding [48].	31
Figura 2. 9 – Espectro de energia nos pontos de alta simetria calculado pelo modelo <i>tight-binding</i> e em detalhe os cones de Dirac [68].	33
Figura 2. 10 - (a) Micrografia ótica por contraste de diferença de fase, o contorno branco representa a borda do grafeno, pode-se ver os contatos de ouro e níquel-ferro [38].	35
Figura 2. 11 – Diagrama esquemático de configurações de medidas elétricas. (a) Configuração local de medida (dois ou quatro terminais em linha e sobrepostos). (b) Configuração não-local de medida (quatro terminais em linha e não sobrepostos) [Adaptado da referência 15].	37
Figura 2. 12 - – Dispositivo construído com grafeno esfoliado e contatos de cobalto via litografia de feixe de elétrons. As larguras dos contatos são: $E_1 = 265$ nm, $E_2 = 225$ nm, $E_3 =$	

175 nm, E4 = 225 nm, E5 = 210 nm, E6 = 185 nm, E7 = 320 nm [Adaptado da referência 17].	38
Figura 2. 13 - Variação da resistência de contato com relação aos tratamentos utilizados na referência 86 [retirado da referência 88].	40
Figura 2. 14 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra estudada, grafeno com contatos de cobalto com geometrias levemente diferentes. (b) esquema da amostra estudada. (c) Medida da magnetorresistência realizada através da configuração não-local. (d) diagrama esquemático da inversão de spin. [11,15]	42
Figura 2. 15 - Esquema da construção de barreira túnel sobre grafeno realizada pelo grupo do pesquisador R. Kawakami. (a) deposições de Ti, MgO e Co realizadas em ângulo com o objetivo de diminuir a área de contato e evitar a deposição lateral. (b) Contato pronto [20]. .	43
Figura 2. 16 – Experimento Curvas de Hanle tipo precessão de spin para uma camada de grafeno. Precessão de spin no caso paralelo ($\uparrow\uparrow$, curva preta) e antiparalelo ($\uparrow\downarrow$, curva cinza).	49
Figura 2. 17 – Mecanismos de relaxação de spin no grafeno. i) Elliot-Yafet. ii) Dyakonov-Perel. iii) Bir-Aronov-Pikus. iv) Interação hiperfina [Retirados das referências 21 e 82].	52
Figura 2. 18 - Geometria do experimento para medição das curvas Hanle [25].	55
Figura 3. 1 - Esquema representativo da esfoliação micromecânica. Quando a fita é retirada podem restar no substrato: (a) várias camadas de grafeno. (b) poucas camadas de grafeno ou (c) uma camada de grafeno (Figura retirada da referência [134]).	63
Figura 3. 2 - Imagem obtida por microscopia óptica, apresentando diferentes contrastes entre diferentes camadas de grafeno. O número 1 é equivalente a monocamada, o 2 a bicamada, o 3 a tricamada, o 4 a mais de três camadas e o 5 é um pedaço de grafite.	64
Figura 3. 3 - Esquema de bandas do grafeno com a seguinte notação: T significa transversal, L longitudinal, i significa no plano, o fora do plano e A acústico e O ótico [60].	66
Figura 3. 4 – Espectro Raman do grafeno, mostrando suas bandas [57].	67

- Figura 3. 5 – Banda 2D do grafeno em amostras com diferentes camadas, para os comprimentos de onda de excitação mais utilizados em pesquisas acadêmicas, 514 nm (a) e 633 nm (b) [60, 142]. 69
- Figura 3. 6 - Evolução dos espectros Raman com acréscimo do número de camadas em grafeno [60]. 69
- Figura 3. 7 – Processo de litografia por feixe de elétrons: 1. Deposição do polímero via *spin-coating*. 2. A amostra é exposta ao feixe de elétrons. 3. Revelação, a parte do polímero que foi sensibilizada pelo feixe de elétrons é retirada. 4. Um metal é depositado na superfície da amostra. 5. *Lift off*, o polímero é removido e com ele também é removido o filme fino remanescente. 6. A litografia finalizada [150]. 74
- Figura 3. 8 – Circuito para medidas I x V [157]. 80
- Figura 4. 1 – (a) Microscopia Óptica de uma estrutura de grafeno construída via esfoliação mecânica, com a marcação dos pontos onde foi realizada a espectroscopia Raman. (b) Seis espectros Raman medidos com destaque aos pontos G e 2D. (c) Zoom dos quatro picos 2D dos espectros apresentados em (b). 84
- Figura 4. 2 – Monocamada de grande extensão. (a) microscopia óptica. (b) espectro Raman e a confirmação da existência de apenas uma camada de grafeno. 85
- Figura 4. 3 - Exemplo de uma amostra de grafeno que foi analisada via (a) microscopia ótica. (b) microscopia eletrônica de varredura. (c) espectroscopia Raman. (d) microscopia de força atômica utilizando baixo *drive amplitude*. (e) microscopia de força atômica utilizando alto *drive amplitude*. (f) Distribuição de alturas e (g) perfil de espessuras obtidos via AFM. (h) Curva de espessura da monocamada de grafeno medida em função do *drive amplitude* e (i) análise da espessura do grafeno através de TEM. 87
- Figura 4. 4 – Caracterização de grafeno via espectroscopia Raman com lasers de dois comprimentos de onda diferentes, 514 e 532 nm. (a) microscopia óptica da amostra em questão. (b) Espectros Raman. 88
- Figura 4. 5 – Gráfico $\ln R \times T^{-1/4}$, a linha cheia é *fitting* do modelo de Mott para *variable range hopping* e os pontos são pontos experimentais. São mostrados os resultados para duas correntes [160]. 90

- Figura 4. 6 - Imagem de STEM de uma amostra de Al crescida via *magnetron sputtering* e posteriormente oxidada em CNTP.91
- Figura 4. 7 - Imagem de STEM de um filme de Al crescido via evaporação térmica resistiva posteriormente oxidado em CNTP; sobre a camada de Al₂O₃, foi depositado 30 nm de Co...91
- Figura 4. 8 - Imagens de STEM dos filmes de Al₂O₃ crescidos sobre grids de microscopia...92
- Figura 4. 9 – Espectro de EELS (região de baixa perda de energia) para a amostra de 0,19 mg de Al depositado via evaporação térmica resistiva sobre um *grid* de microscopia.....93
- Figura 4. 10 - (a) Microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra com barreira túnel de Al₂O₃ de aproximadamente 3 nm de espessura. (b) Comparação entre o espectro medido para a amostra mostrada de (a) e a borda ELNES - L₂₃ do Al metálico. (c) Espectros padrões para o Al metálico e Al₂O₃. Os espectros padrões foram retirados do Atlas – EELS [164]......95
- Figura 4. 11 – Espectros Raman do grafeno antes e após as deposições de Al₂O₃.96
- Figura 4. 12 – Imagens de AFM. (a) Amostra de grafeno com aproximadamente 1 nm de Al₂O₃ depositado, observam-se descontinuidades. (b). Amostra de grafeno com aproximadamente 3 nm de Al₂O₃, não observam-se descontinuidades.....97
- Figura 4. 13- - Imagens de MEV. (a) Amostra de grafeno com aproximadamente 1 nm de Al₂O₃ depositado. (b). Amostra de grafeno com aproximadamente 3 nm de Al₂O₃.98
- Figura 4. 14 - Espectros Raman do grafeno esfoliado antes e após as deposições das barreiras túnel de diferentes espessuras e do contato ferromagnético de Co. 100
- Figura 4. 15 – Imagens obtidas por TEM e STEM da barreira de espessura nominal de 3 nm. (a) Imagem de TEM da barreira depositada diretamente sobre substrato de SiO₂/Si. (b) Imagem de TEM da barreira sobre o grafeno. (c) Imagem de STEM da barreira sobre SiO₂/Si e (d) sobre o grafeno. 102
- Figura 4. 16 - Imagens obtidas por TEM e STEM da barreira de espessura nominal de 1 nm. (a) Imagem de TEM da barreira depositada diretamente sobre substrato de SiO₂/Si. (b) Imagem de TEM da barreira sobre o grafeno. (c) Imagem de STEM da barreira sobre SiO₂/Si e (d) sobre o grafeno, no qual observa-se a formação de *pinholes*..... 103

Figura 4. 17 - Análise química das interfaces Co/Al ₂ O ₃ /grafeno/SiO ₂ através de perfis de EDX da amostra com barreira de 1 nm nas regiões (a) com <i>pinholes</i> e (b) sem <i>pinholes</i>	105
Figura 4. 18 – Grande extensão de pinholes observados por STEM em amostra com barreira de espessura nominal de 1 nm de Al ₂ O ₃	106
Figura 4. 19 - Imagem de TEM convencional possibilitando a visualização das camadas de grafeno.....	107
Figura 4. 20 - Microscopias das cruzes de alinhamento. (a) MEV de uma cruz de alinhamento fabricada via FIB. (b) Microscopia óptica de uma cruz de alinhamento, após a revelação. (c) MEV de uma cruz de alinhamento no centro da uma cruz maior, após o <i>lift off</i> e (c) MEV de uma cruz de alinhamento revelada.	109
Figura 4. 21 - Desenho esquemático das camadas previamente projetadas.	110
Figura 4. 22 – (a) Imagem de TEM convencional de uma amostra de Au(50nm)/Co(30nm)/Al ₂ O ₃ (~3nm)/SiO ₂ (90nm)/Si. O Al ₂ O ₃ foi depositado via evaporação térmica resistiva e oxidado em CNTP. (b) imagem de STEM de Au(25nm)/Ti(5nm)/SiO ₂ (90 nm)/Si.	111
Figura 4. 23 - MEV de uma estrutura após <i>lift off</i> , mostrando a camada de deposição lateral aderida à estrutura. À direita: microscopia realizada em ângulo de 50°.	112
Figura 4. 24 - Imagens de microscopia óptica de estruturas litografadas em PMMA de 240 nm com diferentes doses de exposição.....	114
Figura 4. 25 -Comparação do processo de revelação e <i>lift off</i> para amostras de camada única de PMMA com espessuras de 240 e 100 nm.....	114
Figura 4. 26 – Amostra de PMMA de 240 nm litografada com feixe de elétrons com tensões de 20, 15 e 10 kV.....	115
Figura 4. 27 - Testes de dose de exposição e <i>lift off</i> em sistemas com dupla camada PMMA/PMMA-MMA, revelados por 20s.	117
Figura 4. 28 - Imagens comparativas de MEV de estruturas expostas com a mesma dose, utilizando dupla camada, e reveladas em diferentes tempos.	118

- Figura 4. 29 - Microscopia óptica de uma estrutura revelada de dupla camada, mostrando a instabilidade mecânica do sistema devido ao extenso *undercut*..... 119
- Figura 4. 30 - Microscopia eletrônica de varredura de um dos grafenos selecionados para a confecção dos contatos elétricos via litografia por feixe de elétrons. 120
- Figura 4. 31 – Desenho construído com o software NanoSuite para sensibilização da amostra pelo feixe de elétrons (as partes em verde são as que serão sensibilizadas). Imagens de microscopia óptica dos contatos construídos sobre o grafeno. (a) imagem na íntegra. (b) maior magnificação para mostrar as linhas de contato. 120
- Figura 4. 32 – Microscopia de uma amostra de grafeno com contatos transparentes de Co. (a) MEV. (b) AFM. 121
- Figura 4. 33 - Imagens de microscopia. (a) MEV do grafeno. (b) microscopia óptica do dispositivo fabricado. 122
- Figura 4. 34 — Contatos bem sucedidos de dispositivos contruídos utilizando apenas uma camada de PMMA. (a) Imagem de MEV do grafeno. (b) Imagem de microscopia óptica do contato revelado. (c) Imagem de microscopia óptica após deposição do filme de Co e *lift off*.(d) Imagem de MEV do contato pronto sobre o grafeno. 123
- Figura 4. 35 – Imagens de dispositivo fabricado com processo de dupla camada. (a) MEV do grafeno. (b) microscopia óptica da estrutura revelada. (c) microscopia óptica dos contatos de Co após *lift off*. 124
- Figura 4. 36 - Imagens de contatos bem sucedidos (Co depositado por MBE). (a,b) MEV do contato de Co. (b) microscopia óptica do contato sobre o grafeno. (d) imagem de MEV de baixa magnificação mostrando o dispositivo completo, já com as conexões elétricas soldadas via *wire bonding*. 125
- Figura 4. 37– Contatos metálicos construídos para a fabricação de dispositivo via transferência do grafeno. (a) *design*. (b) Contatos prontos após o *lift off*..... 126
- Figura 4. 38 – Processo de transferência do grafeno através de filme de PMMA. 127
- Figura 4. 39 – Microscopia óptica do dispositivo fabricado através de litografia de elétrons e posterior transferência do grafeno. 127

Figura 4. 40 - Amostras com os <i>pads</i> de contato fabricados via <i>lift off</i>	129
Figura 4. 41 - Amostras prontas para serem medidas após terem os fios de Au soldados via <i>wire bonder</i>	130
Figura 4. 42 - Amostra conectada ao porta-amstras.	130
Figura 4. 43 – Esquema apresentando as configurações dos contatos utilizados nas medida das curvas IxV.	132
Figura 4. 44 - Medidas de Curvas I xV para teste dos quatro contatos.	132

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.2 GRAFITE, GRAFENO E A NANOELETRÔNICA	23
2.2.2 Propriedades da Grafite	24
2.2.3 Propriedades do Grafeno	25
2.3 A FÍSICO-QUÍMICA DO GRAFENO	26
2.3.1 Hibridizações no grafeno	27
2.3.2 O modelo <i>tight-binding</i> para o grafeno	28
2.4 DISPOSITIVOS COM GRAFENO	33
2.4.1 Dispositivos de grafeno utilizando magnetorresistência	33
2.4.2 Dispositivos com grafeno utilizando Spintrônica.....	35
2.4.2.1 Dispositivos de grafeno com contatos transparentes.....	37
2.4.2.2 Dispositivos de grafeno com barreira túnel.....	41
2.5 DANOS NO GRAFENO CAUSADOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS	44
2.6 TRANSPORTE DE SPIN NO GRAFENO.....	45
2.7 RELAXAÇÃO DE SPIN NO GRAFENO.....	50
2.7.2 A interação spin-órbita e os mecanismos de relaxação de Elliott-Yafet e Dyakonov- Perel.....	52
2.7.3 Interação Hiperfina e os mecanismos de relaxação devido a esta.....	54
2.7.4 Efeito Hanle.....	55
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	57
3.1 METODOLOGIA E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS	57
3.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	59
3.2.1 Limpeza das lâminas de Si	59

3.2.2	Crescimento do SiO ₂	59
3.3	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO	60
3.3.1	Método de obtenção do grafeno utilizado: Esfoliação Mecânica.....	62
3.4	MICROSCOPIA ÓTICA.....	63
3.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	65
3.5.1	O espectro Raman do grafeno	65
3.5.1.1	Origem da banda G.....	67
3.5.1.2	Origem da Banda D e 2D	67
3.6	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	69
3.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	70
3.8	FABRICAÇÃO DOS CONTATOS	71
3.8.2	Litografia por Feixe de Elétrons.....	71
3.8.3	Deposição dos filmes finos metálicos	75
3.8.3.1	<i>Magnetron Sputtering</i>	75
3.8.3.2	Evaporação Térmica.....	76
3.8.3.2	Epitaxia de feixe molecular (MBE).....	76
3.9	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	77
3.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	78
3.11	MEDIDAS DE TRANSPORTE ELÉTRICO.....	80
3.12	TRANSFERÊNCIA DO GRAFENO	80
4.	RESULTADOS.....	82
4.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO.....	82
4.2	CONSTRUÇÃO E ANÁLISE DA BARREIRA TÚNEL	88
4.2.2	Escolha da Técnica de Deposição	89
4.2.3	Calibração da Espessura do Al e Análise de Oxidação.....	92

4.2.4	Estudo da camada de Al_2O_3 sobre o grafeno.....	95
4.3	ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA DEPOSIÇÃO DE CO SOBRE O GRAFENO COM BARREIRA TÚNEL.....	98
4.4	CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E QUÍMICAS DAS INTERFACES DE CO/ Al_2O_3 /GRAFENO.....	100
4.5	FABRICAÇÃO DOS MICRO/NANOCONTATOS	107
4.5.1	Design do Dispositivo – GDSII.....	107
4.5.2	Calibração e caracterização das camadas metálicas	110
4.5.3	Litografia por feixe de elétrons	111
4.5.4	Otimização do processo com camada única de PMMA	112
4.5.5	Otimização do Processo com camada dupla PMMA/PMMA-MMA.....	116
4.5.6	Dispositivos sobre o grafeno	119
4.5.7	Dispositivos sob o grafeno	125
4.5.8	Construção dos <i>pads</i> e <i>wire bonder</i>	128
4.6	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA – CURVAS I X V	130
5.	CONCLUSÕES.....	133
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	136
	REFERÊNCIAS	138

1. INTRODUÇÃO

O aperfeiçoamento de técnicas experimentais nas últimas décadas permitiu de forma significativa tanto a construção quanto a análise de sistemas de ordem nanométrica. Esse avanço deu origem a novas áreas de pesquisas em Física. Em especial, para este trabalho, a construção de dispositivos para o estudo da spintrônica (combinação entre eletrônica e as propriedades de spin da matéria). Apesar de ser estudada experimentalmente desde a década de 1970 [1], a spintrônica teve como base os trabalhos de dois grupos que descobriram, independentemente, o efeito de magnetorresistência gigante (GMR) no ano de 1988, em multicamadas de Fe/Cr [2, 3]. Dentro do interesse desta tese, é importante salientar que trabalhos anteriores à descoberta da GMR foram realizados utilizando sistemas do tipo válvula de spin (tricamadas compostas de duas camadas ferromagnéticas separadas por um metal ferromagnético) [4-6]. O objetivo de tal pesquisa era observar o transporte elétrico dependente de spin. Entretanto, devido ao desenvolvimento técnico da época, o resultado deste tipo de experimento era a soma de vários sinais como efeito Hall e magnetorresistência anisotrópica. Para que tais sinais fossem eliminados, e a medida resultasse apenas na contribuição de spin, estas deveriam ser realizadas na configuração de contatos não-local. Tal desenvolvimento só ocorreu na década de 2000, com os trabalhos de Jedema *et al* [7-9] e Costache *et al* [10], através do estudo do transporte de spin em Cu e em Al, utilizando técnicas de nanofabricação para a construção de contatos elétricos. Em 2007, o mesmo grupo de pesquisa passou a fazer experimentos utilizando esse tipo de construção de contatos em grafeno [11], sendo considerado um marco fundamental na pesquisa de transporte dependente de spin neste material, tema de estudo deste trabalho.

O estudo das propriedades físicas do grafeno remonta a década de 1950, na qual surgiram os primeiros trabalhos teóricos sobre o assunto. Entretanto, a parte experimental não foi desenvolvida antes de 2004, devido a dificuldade de obtenção de amostras, correspondendo a monocamadas bidimensionais de átomos de carbono em hibridização sp^2 , distribuídos em uma rede com formato hexagonal. Naquele ano, os pesquisadores Konstantin Novoselov e Andre Geim da Universidade de Manchester conseguiram separar uma única folha de grafite, o grafeno, utilizando fita adesiva [12]. A partir de então, experimentos realizados por esse grupo mostraram que o transporte de elétrons no grafeno corrobora com o formalismo da eletrodinâmica quântica [12], comportamento previsto teoricamente em 1984 [13]. A pesquisa pioneira e inovadora de Novoselov e Geim recebeu o Prêmio Nobel de Física em 2010. Estes trabalhos deram origem a uma imensa gama de pesquisas envolvendo o

grafeno e suas propriedades. Entre elas, a propriedade mecânica tem sido bastante estudada, pois devido à robustez das ligações σ - sp^2 , a ligação dos átomos de C dificilmente é rompida, tornando o grafeno um material bastante flexível. Quanto às propriedades térmicas, o grafeno possui condutividade 20 vezes maior que a do Cu (à temperatura ambiente), característica associada ao coeficiente de expansão térmico negativo, o que o torna um material apropriado para a construção de sensores de temperatura. No que diz respeito às propriedades elétricas e eletrônicas, de interesse maior da indústria de semicondutores, estas estão associadas ao deslocamento balístico dos elétrons que percorrem este material com um valor alto de livre caminho médio. Tal característica, impulsionou o estudo do grafeno em diversas áreas de transporte elétrico, a principal delas, o efeito Hall quântico, por exemplo [14]. Além dos estudos de transporte de cargas neste material, nos últimos anos, iniciou-se o desenvolvimento de estudos de transporte elétrico dependente de spin, culminando na obtenção do comprimento de relaxação de spin através de medidas de tensão elétrica em configuração não-local [11]. Experimentalmente, obteve-se, até o momento, comprimento de difusão de spin da ordem de 4 μm a temperatura ambiente [15]. Porém, a previsão teórica é de que tal comprimento seja da ordem de centenas de micrometros, tornando o grafeno um material único para aplicações em spintrônica em temperatura ambiente. Tal característica é resultado da baixa interação hiperfina e baixo acoplamento spin-órbita [11, 15-16]. Por comparação, semicondutores, tal como o Si, apresentam comprimento de difusão de spin da ordem de apenas 0,6 μm em temperatura criogênica [17]. Neste sentido, a pesquisa no desenvolvimento e caracterização de dispositivos de injeção de spin em grafeno têm se tornado extremamente relevantes.

Para estudar o transporte elétrico dependente de spin no grafeno, é preciso construir um dispositivo capaz de injetar spin nesse material e detectar a tensão gerada a alguns micrometros de distância. Estes dispositivos consistem em contatos ferromagnéticos dispostos em cima do grafeno (que atuam como injetores e detectores de spin) que, por sua vez, está suportado por uma camada isolante de SiO_2 . Os contatos elétricos são de ordem nanométrica e, em geral, podem ser construídos através de litografia por feixe de elétrons. Este tipo de configuração tem sido aplicada para experimentos de medida de tempo de vida de spin em semicondutores e, recentemente, em grafeno. Em geral, tal configuração de contatos ferromagnéticos depositados diretamente sobre o material, conhecida como configuração de contatos transparentes, não apresenta resultados satisfatórios [18]. Dificuldades na injeção de corrente spin polarizada têm sido observadas, resultante da incompatibilidade de condutância entre os materiais [19-20]. Tal característica resulta na formação de uma barreira de potencial

na interface dos contatos e, conseqüentemente, a perda de eficiência na injeção e detecção de spin. Entretanto, a utilização de uma fina camada isolante entre os contatos ferromagnéticos e o grafeno (neste caso) tem se mostrado como uma importante estratégia no aumento na eficiência de injeção de spin [11, 21-30]. Tal configuração é conhecida como configuração de contato túnel, uma vez que a fina camada isolante se comporta como uma barreira túnel.

Neste sentido, a fabricação e caracterização de barreiras túnel em dispositivos para transporte dependente de spin em grafeno tem se tornado o principal tema de pesquisa da área, atualmente. Acredita-se que a qualidade da barreira seja o principal empecilho para a melhora nos tempos de vida de spin, atualmente ainda baixos, para dispositivos com grafeno. A fabricação de barreiras túnel em grafeno ainda não é totalmente compreendida e diversos artefatos são encontrados. Diferentes grupos de pesquisa experimental ainda buscam um melhor entendimento e rota de fabricação e controle de tal camada [11, 16, 21-32].

Investigações anteriores, verificaram experimentalmente a necessidade do uso da barreira túnel. Aumentos de 1 para 26-30% na eficiência de injeção de spin em dispositivos com contato túnel em grafeno foram observados. Concomitantemente, o tempo de vida de spin foi elevado nove vezes, de 84 ps [18] para 771 ps [25]. Neste caso, barreiras de MgO foram construídas sobre sementes de TiO₂, aumentando a homogeneidade da camada e baixando a rugosidade [22-25, 31-34]. Questões relacionadas à dimensão nanométrica dos contatos também parecem resultar na melhora da eficiência de injeção de spin. De acordo com Kimura *et al* [35], a largura dos contatos influencia fortemente na injeção de spin, quanto menor for o contato, maior a eficiência da injeção. Outros trabalhos também experimentaram a fabricação de barreiras de Al₂O₃ [11, 18, 26-29, 36], encontrando tempos de relaxação de spin da ordem de 140 ps. Neste caso, indicações de possíveis formações de *pinholes* na camada de barreira estariam implicando na formação de pontos de contato direto entre o metal ferromagnético e o grafeno, resultando na configuração híbrida de contato, conhecida como *pinholes contacts* [21]. Tal investigação foi realizada através da deposição da barreira de Al₂O₃ via evaporação assistida por feixe de elétrons. Embora a interface de barreira não tenha sido analisada de forma detalhada, o resultado do referido trabalho indica uma forte influência dos defeitos da barreira na performance de tempo de vida de spin. Recentemente, um trabalho teórico identificou a influência dos diferentes regimes de contato na conhecida expressão formal de precessão de spin de Hanle, mostrando claramente a influência crucial da qualidade da barreira túnel no tempo de vida de spin em dispositivos de grafeno [37]. Embora exista um esforço dos grupos experimentais para a melhor solução do problema, uma investigação detalhada das interfaces metal/barreira/grafeno ainda não foi desenvolvida. Sabe-

se que os melhores valores experimentais de tempo de vida de spin (na ordem de ps e até ns) ainda estão longe da predição teórica da ordem de μs . Neste contexto, acredita-se que defeitos estruturais e químicos na barreira túnel possam estar diretamente relacionados com esta diferença de valores, tornando-se crucial a otimização e caracterização de sistemas com barreira túnel em grafeno.

Sendo assim, este trabalho teve como objetivos a investigação detalhada de barreiras túnel de Al_2O_3 em grafeno, a análise de interface metal/barreira/grafeno, a influência da barreira e da camada metálica na qualidade cristalina do grafeno, bem como a otimização de todas as etapas de fabricação de dispositivos para medida de tempo de vida de spin em grafeno.

Para o desenvolvimento desta tese, foram construídos dispositivos à base de grafeno utilizando camada ultrafina de Al_2O_3 como barreira túnel (via evaporação térmica resistiva [38]), Co como camada ferromagnética e diversas técnicas de nanofabricação para a construção dos nanocontatos e do dispositivo como um todo. Diferentes técnicas experimentais foram utilizadas na caracterização do grafeno, das camadas do dispositivo e de suas interfaces.

Este trabalho está apresentado em seis capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica, salientando alguns pontos que fazem o grafeno ocupar o lugar de destaque na pesquisa em materiais, e que dizem respeito a este trabalho, como a teoria de bandas e algumas considerações sobre a barreira túnel e construções de dispositivos a base de grafeno. Apresenta também os trabalhos existentes na literatura sobre injeção de spin, medidas do tempo de relaxação de spin e o papel da barreira túnel, da distância, qualidade e largura dos contatos, no tempo de relaxação de spin no grafeno.

O capítulo 3 mostra os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. Tais procedimentos vão desde a produção do substrato de SiO_2 termicamente crescido, produção do grafeno por esfoliação mecânica, englobando a análise dos grafenos a serem utilizados. A construção dos contatos também é descrita, assim como as técnicas de análise utilizadas durante o trabalho.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos, divididos em subseções, referentes à obtenção e caracterização dos grafenos, fabricação e análise da barreira túnel, construção do dispositivo e medidas de condutividade. O capítulo 5 contém as conclusões do trabalho e considerações finais. O capítulo 6 apresenta as perspectivas futuras do atual trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Entre os sistemas de baixa dimensionalidade, o grafeno ocupa um lugar de destaque devido a suas propriedades diferenciadas que provém da interação de sua rede com os elétrons. Possui propriedades mecânicas, térmicas e elétricas únicas, sendo objeto de pesquisas em diversas áreas. Em especial, o estudo de propriedades elétricas conduziram a uma teoria que descreve o comportamento elétrico do grafeno, onde a mimetização da Eletrodinâmica Quântica ocorre. Esses estudos resultaram no Prêmio Nobel de Física de 2010 [12]. Esta descoberta conduziu à construção de dispositivos para medidas de magnetorresistência, na qual o grafeno foi utilizado como um condutor [39], levando a um novo ramo de estudo chamado de spintrônica com grafeno. Muitos trabalhos foram dedicados à medida do tempo de relaxação de spin, sem se importar com as consequências da construção do dispositivo [11, 16, 18, 21-30, 31, 33-34], o qual é fundamental para o experimento. O dispositivo utilizado em medidas de magnetorresistência consiste em contatos ferromagnéticos depositados no grafeno, intercalados por uma barreira túnel. Apesar de uma vasta literatura sobre o assunto, ainda existem comportamentos que permanecem sem compreensão, em especial as características da barreira túnel, o qual é o foco desse trabalho. Neste capítulo, apresentaremos uma breve descrição dos estudos pertinentes a esse trabalho, tais como cálculos de dispersão em energia e de estruturas de banda e o formalismo de elétrons fortemente ligados (*tight-binding*). Após, serão apresentados estudos de dispositivos já construídos utilizando grafeno e, a seguir, teorias e resultados existentes na literatura sobre relaxação de spin no mesmo.

2.2 GRAFITE, GRAFENO E A NANOELETRÔNICA

Nos últimos anos, pesquisas na área de nanotecnologia têm sido realizadas, com o objetivo de controlar a síntese e características de materiais com propriedades diferenciadas, visando futuras aplicações. Estruturas alotrópicas de carbono como diamante, grafite, fulereno, nanotubos de carbono são há tempos estudadas por apresentarem características únicas do ponto de vista das propriedades físico-químicas [40-45]. Em especial, a grafite é estudada desde a década de 1940 [46], a partir de modelos fenomenológicos baseados na simetria desse material. A grafite consiste em camadas de um arranjo periódico bidimensional (eixos a, b) de átomos de C, chamadas grafeno, que são conectadas entre si por uma ligação fraca, no eixo c (ver Figura 2.1). Tais camadas são compostas por arranjos hexagonais de

átomos de carbono fortemente ligados por ligações covalentes σ (sp^2), possuindo duas células unitárias interpenetrantes no plano a - b (ver Figura 2.2) [40, 45-47].

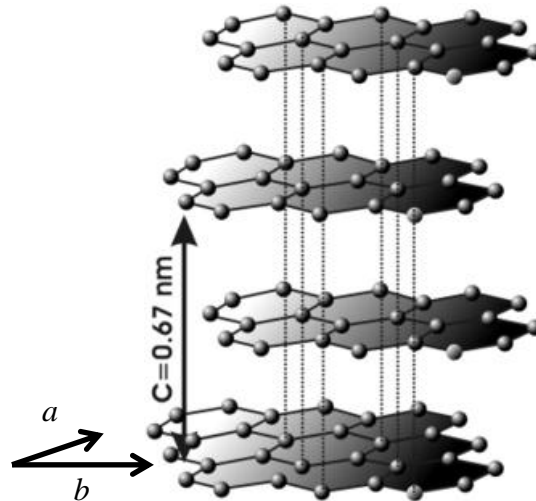


Figura 2. 1 – Estrutura da grafite: arranjos bidimensionais do átomo de C (grafeno) conectados no eixo c [48].

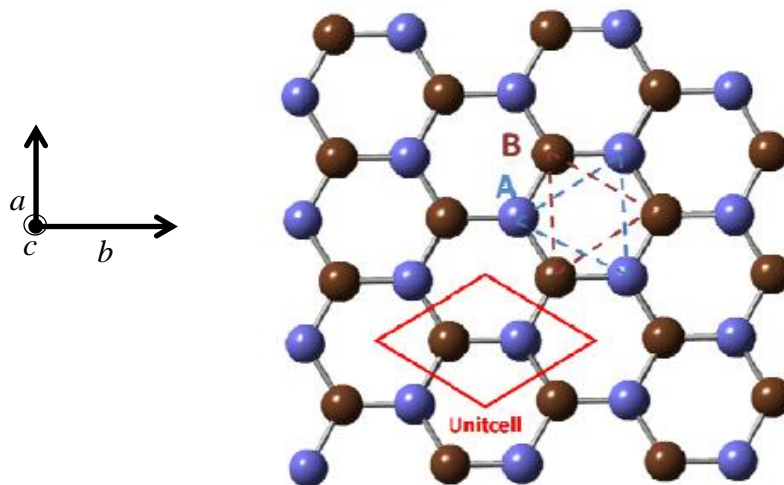


Figura 2. 2 - Rede *honeycomb* do grafeno, mostrando as duas subredes triangulares e interdependentes, uma em azul (A) e a outra em marrom (B). A célula unitária está representada em vermelho [49].

2.2.2 Propriedades da grafite

A grafite do ponto de vista de estrutura da banda é um semiconductor com *gap* de aproximadamente 36 meV [50]. Algumas características tornam a grafite pirolítica altamente orientada (*High Oriented Pirolitic Graphite* - HOPG) um interessante objeto de estudo:

possui comportamento intrínseco e fracamente ferromagnético, proveniente das fronteiras de grão que são consideradas como redes periódicas 2D de pontos de defeitos; possui boa cristalinidade planar vertical [40, 51-54]; apresenta uma transição metal/isolante induzida por campo magnético para correntes elétricas paralelas aos planos de grafenos. Nas direções perpendiculares aos planos hexagonais a resistividade é típica de um isolante [40].

Os primeiros estudos experimentais apresentando ferromagnetismo em grafite incluem grafites irradiados e foi reportado em 2003 por Esquinazi *et al* [55]. Estudos na área continuaram, com diferentes íons utilizados em implantação. Alguns experimentos foram realizados com implantação de Na e a conclusão foi de que existe uma desordem local provocada pela implantação, sendo responsável pelo sinal magnético [40,52].

No que diz respeito ao transporte elétrico na grafite, a densidade de portadores de carga é baixa nos planos correspondente ao grafeno, mas a mobilidade eletrônica é bastante elevada, característica que confere a grafite uma condutividade comparada aos metais. A ligação π existente na direção c é a responsável pela condutividade elétrica no plano $a-b$ [40, 52].

2.2.3 Propriedades do Grafeno

A evolução da nanociência conduziu a um grande desenvolvimento nos estudos de estruturas na escala nanométrica (10^{-9} m), especialmente aquelas baseadas em C. Neste âmbito, os nanotubos de carbono, considerados materiais unidimensionais [43, 50, 56-57], e, mais recentemente, o grafeno, considerado material de duas dimensões [41, 58-61], têm sido os materiais nanométricos mais explorados na busca de novas propriedades físicas associadas a sua baixa dimensionalidade. Em 1987, Hamwi *et al* [62] nomeou uma única camada de grafite, o grafeno. Porém, a incapacidade de isolamento dessa, limitava as pesquisas experimentais desse promissor material.

Diante das questões apresentadas sobre as características da grafite quanto a suas propriedades eletrônicas no plano $a-b$, o estudo de uma única camada seria um passo importante. O problema estava em conseguir isolar apenas uma camada da grafite, tornando-a estável, uma vez que se achava que a camada pudesse dobrar, quebrar ou enrrugar. Com o uso de fita adesiva, o grupo de pesquisas de Geim e Novoselov, com a consultoria de Oleg Shklyarevski, conseguiu isolar o grafeno [63]. Após provarem que tal feito era possível [12], iniciou-se uma nova fase no estudo de materiais de C com consequente e significativo desenvolvimento científico na área.

Além das propriedades de transporte eletrônico diferenciadas, o grafeno possui outras propriedades importantes para o ramo de Ciências dos Materiais. Com relação a propriedades mecânicas, é o material mais resistente mecanicamente hoje conhecido, inclusive, superando o aço. Em 2008, o pesquisador da Universidade de Columbia - EUA, James Hone, definiu a resistência mecânica do grafeno da seguinte maneira: “Nossa pesquisa estabelece o grafeno como o material mais forte já descoberto, cerca de 200 vezes mais forte que uma cantoneira de aço. Para atravessar uma folha de grafeno com espessura equivalente a um filme plástico usado em acondicionamentos de alimentos (*wrap film stretch*), seria necessário um elefante equilibrado sobre um lápis” [64]. Com relação às propriedades térmicas, o grafeno conduz energia na forma de calor melhor que qualquer outro material, tendo condutividade térmica 20 vezes maior que o Cu, apresentando coeficiente de expansão negativo. Quanto a propriedades elásticas, o grafeno pode ser esticado até aproximadamente 26% do seu comprimento sem se romper. Dos materiais estudados até hoje, é um importante condutor transparente, forte candidato para substituir o ITO na construção de telas sensíveis ao toque [65-66]. É também, o material mais impermeável já encontrado, sendo possível utilizá-lo como cobertura protetora anti-oxidação ou como envoltório de amostras líquidas para microscopia eletrônica de transmissão de elétrons. O grafeno também possui alta mobilidade intrínseca, proveniente do transporte balístico, isto é, pouco espalhamento dos portadores de carga pela rede cristalina. O livre caminho médio dos portadores de carga pode chegar a alguns micrometros. Isso deixa a mobilidade de portadores (elétrons e buracos) muito alta (aproximadamente $100.000\text{cm}^2/\text{V.s}$), tornado um grafeno possível candidato a sucessor do silício na indústria eletrônica [67-68].

Apesar das excelentes propriedades citadas acima, o uso do grafeno em produtos finais na indústria ainda possui algumas limitações que possivelmente retardaram a produção em massa de alguns produtos [69].

2.3 A FÍSICO-QUÍMICA DO GRAFENO

O grafeno é uma monocamada de átomos de carbono e que compõem a grafite. Apresenta distribuição atômica hexagonal, lembrando um favo de mel (*honeycomb*) (Figura 2.2), com interação interatômica através da hibridização de seus orbitais. O cálculo da estrutura de bandas é realizado utilizando o modelo de elétrons fortemente ligados, no qual a interação entre a rede e os elétrons determina um comportamento coletivo. Neste caso, resultando em um comportamento atípico dos portadores de carga. A dispersão linear de

energia próximo ao ponto K (ponto de Dirac) pode ser comparada com a relação de dispersão de energia de partículas relativísticas sem massa, substituindo a velocidade da luz pela velocidade de Fermi dos elétrons no grafeno. Sendo assim, pode-se considerar os portadores de carga no grafeno como férmions de Dirac [70], mimetizando a eletrodinâmica quântica.

2.3.1 Hibridizações no grafeno

As hibridizações dos orbitais no grafeno devem ser estudadas analisando-se, em primeiro lugar, a interação dos elétrons com a rede. O grafeno apresenta elétrons fortemente ligados ao núcleo, isto é, elétrons de caroço, o orbital $1s^2$. Os elétrons em $2s^2$ e $2p^2$ são fracamente ligados ao núcleo (elétrons de valência), responsáveis pela hibridização nas ligações C-C. As hibridizações possíveis em alótropos de C são sp , sp^2 e sp^3 . Para o caso do grafeno, a hibridização é a sp^2 , que envolve um orbital $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, fazendo com que a combinação linear tenha 33,33% das características do orbital s e 66,66% das características dos orbitais p , uma vez que os átomos de C se ligam de forma a maximizar a superposição da função de onda. Quanto maior a sobreposição, mais forte é a ligação. Os três orbitais acomodam-se em um plano, formando um ângulo de 120° (Figura 2.3). A abordagem teórica é realizada tendo como base as funções de Bloch, construídas a partir dos orbitais atômicos p_z . Analisando as configurações de geometria relativas à hibridização sp^2 , pode-se encontrar os elementos de matriz. Este problema pode ser dividido em dois, um para o cálculo de banda σ (ligações no plano) e outro para o cálculo da banda π . Esta hibridização está representada na Figura 2.3 [41, 49, 70].

Devido à esfericidade dos orbitais s , têm-se quatro possibilidades de combinação, o que significa que são quatro integrais de superposição dos orbitais que não se anulam, como mostrado na Figura 2.4 (a). Na Figura 2.4 (b) são apresentadas as superposições não possíveis, representando as integrais nulas. Na mesma figura pode-se perceber que as ligações envolvendo os orbitais p paralelos ao eixo, são as ligações σ e as ligações que envolvem os orbitais p normais ao eixo são as ligações π . Esta descrição pode ser encontrada em detalhes conceitual e matemático nas referências 41, 49 e 70.

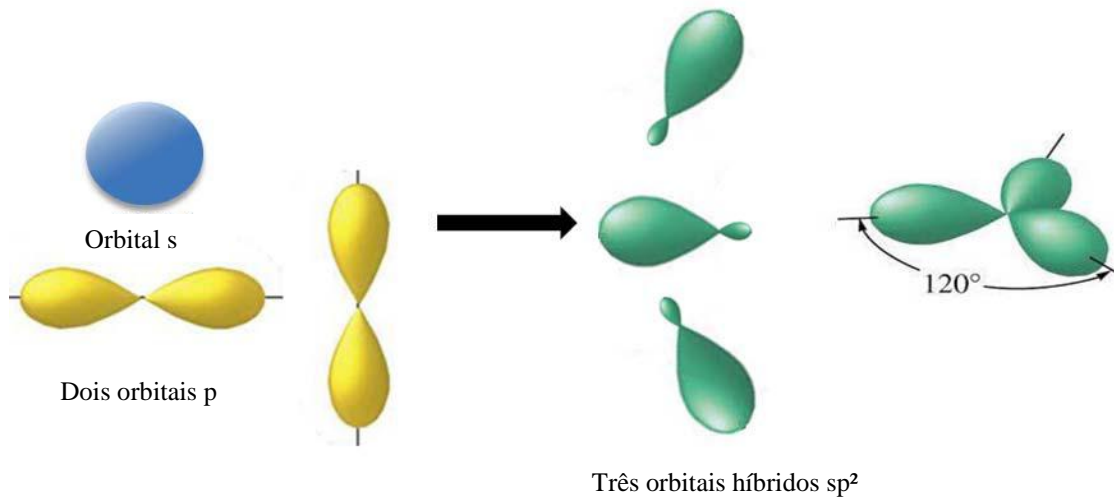


Figura 2. 3 - Hibridização sp^2 . (a) orbitais s, p_x e p_y . (b) orbitais sp híbridos. (c) hibridização final sp^2 [Retirado e traduzido da referência 49].

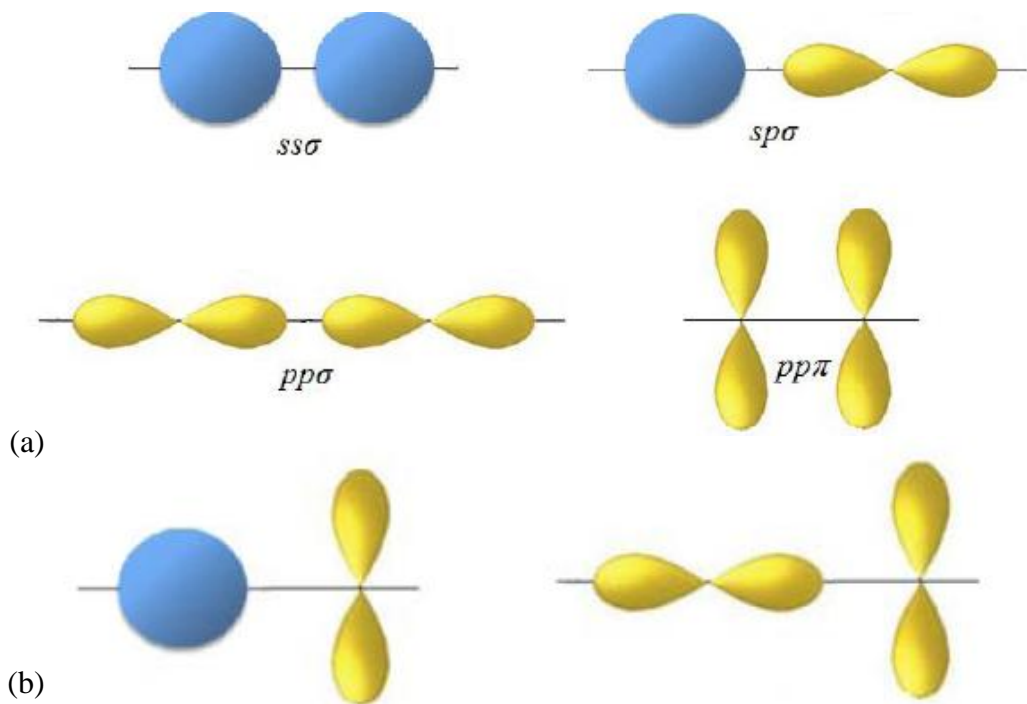


Figura 2. 4 - Superposições sp^2 . (a) Superposições possíveis de orbitais. (b) superposições não possíveis [49].

2.3.2 O modelo *tight-binding* para o grafeno

O modelo *tight-binding* é uma aproximação usada para o cálculo de estrutura de bandas de elétrons fortemente ligados à rede. Cada orbital é representado por um conjunto de funções

de onda de átomos localizados, através da superposição dessas. Como o elétron é fortemente ligado, a sua função de onda será muito parecida com a de um elétron de um átomo isolado. Este método foi desenvolvido por Bloch [71] para o orbital s e posteriormente por Jones, Mott e Skinner [72, 73] para outros orbitais.

A banda σ é responsável pela robustez da rede (e conseqüentemente pelas propriedades mecânicas – ligações σ) [73]. Como a hibridização consiste em combinações lineares dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, tem-se seis orbitais em cada célula unitária, seis bandas σ , três abaixo do nível de Fermi (σ , chamada ligante) e três acima do nível de Fermi (σ^* , chamada anti-ligante). Para resolver o problema deve-se partir de uma equação secular, $\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_i} \psi(\vec{k}, \vec{r})$ onde \vec{k} é o vetor de onda de Bloch e \vec{a}_i é o vetor de rede. A simetria translacional ao longo dos vetores da rede aplicada em qualquer das funções de onda satisfaz o teorema de Bloch [41,49]. A solução da equação secular fornece as relações de dispersão em energia se calculada nos pontos de alta simetria. Para resolver o problema, deve ser possível especificar os autoestados, pelo vetor de onda \vec{k} , como uma célula primitiva da rede recíproca, a primeira zona de Brillouin (Figura 2.5). No grafeno, a ligação C-C possui 1,42 Å de extensão e a constante de rede é aproximadamente 3,49 Å. Na Figura 2.5 (a) estão representados os vetores unitários reais da célula unitária e na Figura 2.5 (b) a primeira zona de Brillouin bem como, os vetores unitários da rede recíproca [71]. A primeira zona de Brillouin é a zona mais simétrica do grafeno, os pontos definidos como pontos de alta simetria são: Γ , K e M que equivalem ao centro, canto e centro da borda, respectivamente. Tal como pode ser visto na Figura 2.5 (b) a dispersão em energia é calculada para esses três pontos. Para o grafeno, a primeira zona de Brillouin é um hexágono e existem seis eixos simétricos. A dispersão em energia pode ser representada como na Figura. 2.6. O procedimento para o cálculo da Equação de dispersão em energia encontra-se na página 21 da referência 41. A forma da função de onda depende da combinação de ondas planas devido a duas razões:

- 1- dependendo do número de ondas planas, a integração pode ser feita facilmente e a precisão depende apenas do número de ondas usado. Por outro lado, também existem limitações na utilização deste método, tais como a quantidade de cálculos e a dificuldade de relacionar função de onda plana com os orbitais atômicos no sólido [71].
- 2- Outra função que satisfaz a equação secular é a função de Bloch *tight-binding*, baseado no j -ésimo orbital atômico na célula unitária. Este método é importante porque o número de funções de base pode ser pequeno, comparado ao número de

ondas planas, além de ser bem mais prático no sentido da relação existente com propriedades físicas. As funções serão combinações lineares das funções de Bloch [71].

A banda π é semi-preenchida e formada pela combinação linear dos orbitais $2p_z$, fora do plano do grafeno, entre átomos distintos. Utilizando o mesmo procedimento que o utilizado para o cálculo da banda σ , obtém-se a dispersão em energia representada na Figura 2.7. Analogamente à banda σ , existe a banda π ligante e a banda π^* antiligante [49].

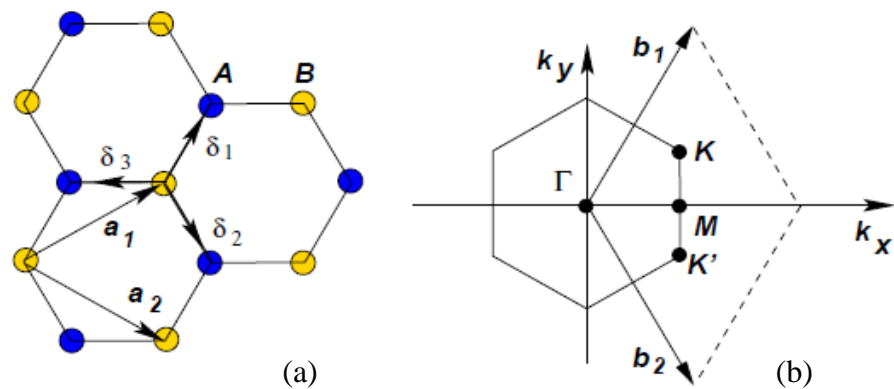


Figura 2. 5 - (a) estrutura de rede do grafeno, com dois átomos por célula unitária. Representação dos vetores unitários (a_1 e a_2) e os vetores de primeiros vizinhos (δ_1, δ_2 e δ_3). (b) Primeira Zona de Brillouin, com os pontos de alta simetria representados [adaptado da referência 73].

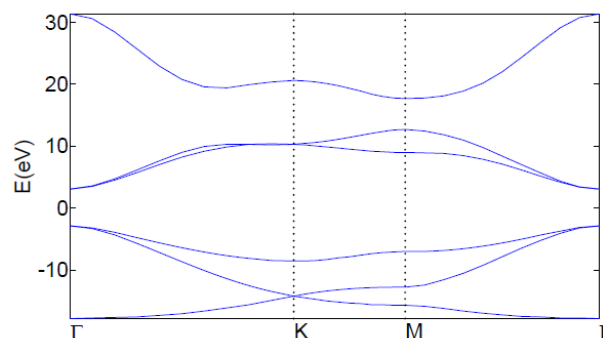


Figura 2. 6 -Dispersão em energia para a banda σ calculada por *tight-binding* [49].

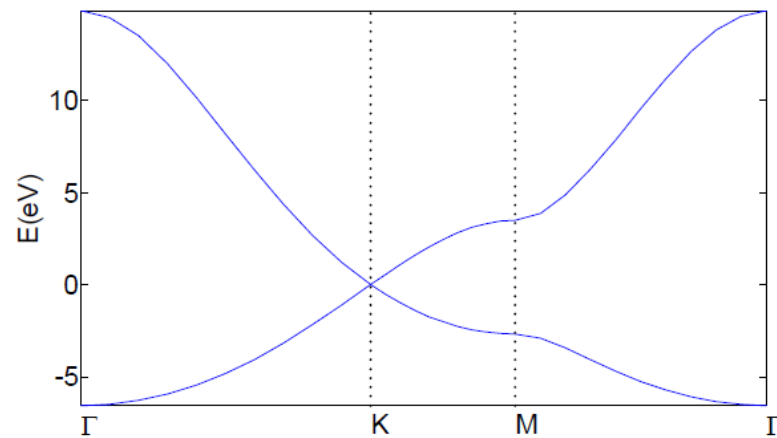


Figura 2. 7 - Dispersão em energia para a banda π calculada por *tight-binding* [49].

A Figura 2.8 mostra a dispersão em energia das bandas π e σ . Um cálculo apurado da densidade de estados mostra que a densidade de estados no nível de Fermi é zero, o grafeno é, então, um semicondutor de *gap* zero. É o *gap* zero nos pontos K que dão origem aos efeitos quânticos na estrutura eletrônica. Os cálculos detalhados encontram-se na Seção I da Referência 49.

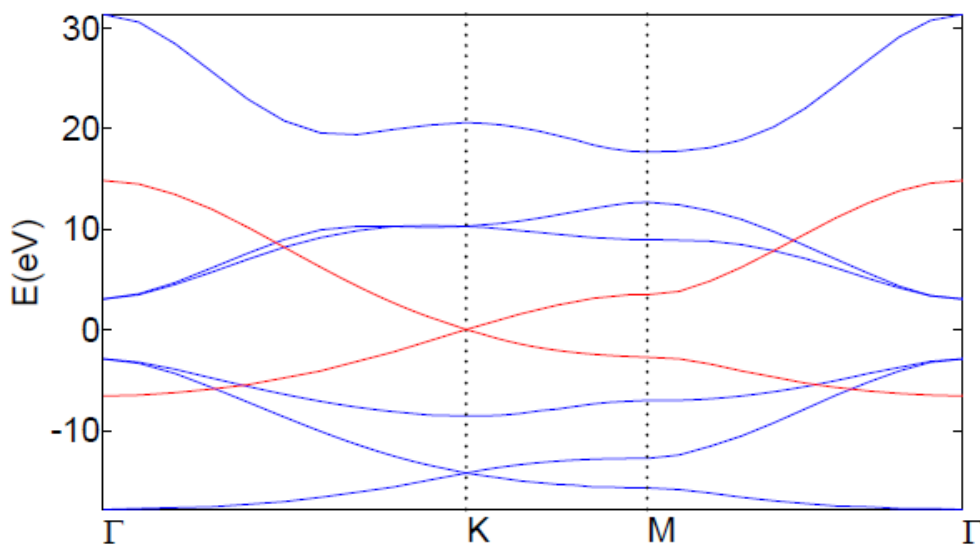


Figura 2. 8 - Dispersão em energia para as bandas σ e π calculada por *tight-binding* [49].

Após procedimentos matemáticos que levam em conta a simetria e anti-simetria das combinações possíveis dos orbitais, é possível encontrar os estados de energia e assim a descrição do formato das bandas de energia para o grafeno usando o modelo dos elétrons fortemente ligados *tight-binding*. Como resultado desses cálculos, considerando apenas as

interações entre primeiros vizinhos, obtém-se a expressão 2.1 para a relação de dispersão das bandas de energia formadas pelos orbitais π [70,74]:

$$E = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos(ak_x) \cos(bk_y) + 4 \cos^2(bk_y)} \quad (2.1)$$

onde os sinais positivo e negativo representam as bandas ligante (π) e anti-ligante (π^*) e t é o termo da matriz de transferência e vale 3,033eV para o grafeno [41, 73]. A representação gráfica é mostrada na Figura 2.9 que apresenta a banda ligante completamente ocupada e a energia de Fermi passa nos pontos K e K', nas bordas as duas bandas são degeneradas. Tal energia é semelhante à dispersão de energia de partículas relativísticas representada na expressão 2.2 [75]:

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (2.2)$$

com velocidade de Fermi no papel da velocidade da luz e $m_0 = 0$. Observam-se, então, uma mimetização do formalismo da Eletrodinâmica Quântica a velocidades muito menores que a velocidade da luz (tunelamento perfeito frente a uma barreira), sendo que tal comportamento foi predito em 1947 por Phillip Russell Wallace [46]. A ausência de massa faz com que as quantidades físicas envolvidas dependam da velocidade efetiva que tem como função análoga a função da velocidade da luz em sistemas quânticos (expressão 2.2). Em consequência da descrição através de uma equação como a de Dirac e do espectro de energia semelhante ao de partículas relativísticas, os portadores de carga no grafeno são chamados de férmions de Dirac sem massa ou de partículas quirais sem massa. Estes efeitos permitem um estudo bastante amplo, tanto teórico, quanto experimental, baseados na área de Física da Matéria Condensada [14], inclusive, conduzindo ao Prêmio Nobel de Física de 2010².

² http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/

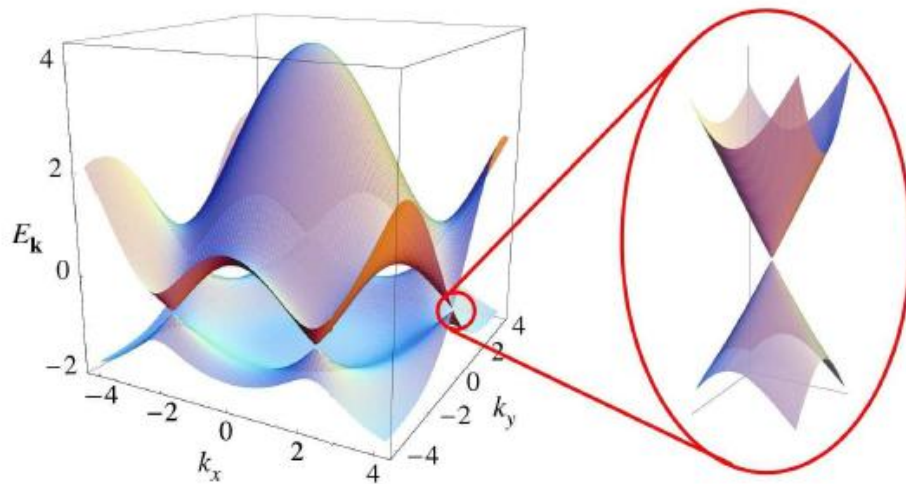


Figura 2. 9 – Espectro de energia nos pontos de alta simetria calculado pelo modelo *tight-binding* e em detalhe os cones de Dirac [70].

2.4 DISPOSITIVOS COM GRAFENO

Apesar do grande desenvolvimento da spintrônica nas três últimas décadas, o transistor de spin, proposto em 1990, ainda é uma idealização teórica [76]. Não foi possível sua construção, nem a partir de silício e nem de arseneto de gálio. Diante desta dificuldade, o grafeno apresenta-se como um possível material para a construção deste dispositivo, devido à combinação entre: o grande tempo de vida de spin e a alta velocidade eletrônica no mesmo, características estas que viabilizam a alta mobilidade dos portadores de carga. As distâncias de difusão de spin observadas para o grafeno são da ordem de alguns micrômetros a temperatura ambiente, sendo muito maiores do que as encontradas em metais e semicondutores convencionais, apresentando ainda relaxação de spin lenta. Assim, esta é uma grande vantagem de dispositivos que usam grafeno quando comparadas a dispositivos com outros materiais, que utilizam correntes de spin. Ou seja, o grafeno pode transportar informação a distâncias longas, de dezenas de microns, com perda limitada de spin [15-16]. Dispositivos dependentes de transporte de spin com grafeno começaram a ser construídos desde o ano 2006 [39], como será apresentado na subseção seguinte.

2.4.1 Dispositivos de Grafeno utilizando magnetorresistência

Nesta subseção, será apresentada uma breve revisão sobre estudos de magnetotransporte em dispositivos a base de grafeno. Tais dispositivos apresentam diferentes

efeitos, como efeito Hall quântico anômalo, oscilações de Shubnikov-de-Haas, magnetorresistência túnel e magnetorresistência gigante.

Para o estudo das propriedades de magnetotransporte, é necessário calcular o tensor condutividade. E na ausência de campo aplicado, a equação se reduz ao que se chama de condutividade universal do grafeno [73].

Uma grande parte dos trabalhos em magnetotransporte usando grafeno foca no estudo da condutividade no ponto de mínima condutividade, isto é, perto do ponto de Dirac (próximo ao equilíbrio). Em medidas experimentais realizadas em monocamadas e bicamadas [77-80], observou-se as oscilações de Shubnikov-de-Haas (oscilações de resistividade resultante da formação de níveis de Landau em um material no qual foi aplicado um campo magnético externo), a baixas temperaturas, através das quais foi possível estimar a mobilidade, densidade de carga residual, densidade de impurezas, massa de cíclotron e tamanho de domínio neste ponto.

Neste contexto, superredes de grafeno têm sido bastante exploradas através da Física teórica, entre elas algumas envolvendo a indução de ordem magnética por efeitos de forma, tal como bordas *zigzag* e rede de spin zero, estabilizando o estado ferromagnético na junção das superredes [81]. Estudos em superredes, nas quais os níveis de Landau podem ser degenerados sob ação de campo fraco, o sistema apresenta grandes saltos entre os platôs Hall, diferente do efeito Hall quântico da monocamada de grafeno [82]. Apesar dos avanços teóricos, a construção de superredes de grafeno experimentais é ainda um grande desafio para os pesquisadores.

Mais recentemente, foram desenvolvidos trabalhos teóricos envolvendo magnetorresistência túnel (TMR), através da construção de barreiras ferromagnéticas de diferentes assimetrias e materiais, construídos sobre o grafeno, através dos quais um estudo sistemático da mudança da altura e da largura das barreiras levou a conclusão de que as barreiras mais altas e mais largas bloqueiam a transmissão de elétrons com um certo tipo de spin, favorecendo o tunelamento. Os maiores valores de TMR foram observados para barreiras assimétricas entre si. A manipulação de TMR no grafeno permitiria um controle das propriedades de tunelamento desse material, o que é de grande interesse para o ramo da spintrônica [83].

Magnetorresistência gigante também é observada em dispositivos construídos a base de grafeno, onde esse atua como um condutor não-magnético entre dois contatos ferromagnéticos, tal como descrito no trabalho de Hill *et al* [39]. Este trabalho apresenta o primeiro dispositivo de válvula de spin lateral e foi construído em 2006. A amostra estudada

consiste em uma das camadas de NiFe atuando como polarizadora e a outra como analisadora e o grafeno com a função de condutor. A corrente que flui no dispositivo depende da resistência, da polarização de spin e da maneira com que os eletrodos estão alinhados magneticamente (paralelos ou antiparalelos). A amostra foi construída da seguinte maneira: o grafeno é inicialmente esfoliado no substrato de SiO₂. Contatos de ouro foram feitos por litografia óptica convencional, afim de permitir aos *flakes* serem localizados e alinhados na ferramenta de litografia por feixe de elétrons. Os contatos ferromagnéticos são construídos por litografia por feixe de elétrons, sendo utilizado, neste caso, NiFe (30nm, crescido por evaporação térmica). Uma micrografia óptica dessa amostra é apresentada na Figura 2.10. O dispositivo cuja variação da resistência medida entre os terminais de NiFe (conectados por grafeno – Figura 2.10 (b)) a 300K, com campo aplicado de -450G a +450G, apresentou variação na resistência de 10%, sendo muito maior do que as atribuídas a MR para os eletrodos individuais (também medidos separadamente) [39].

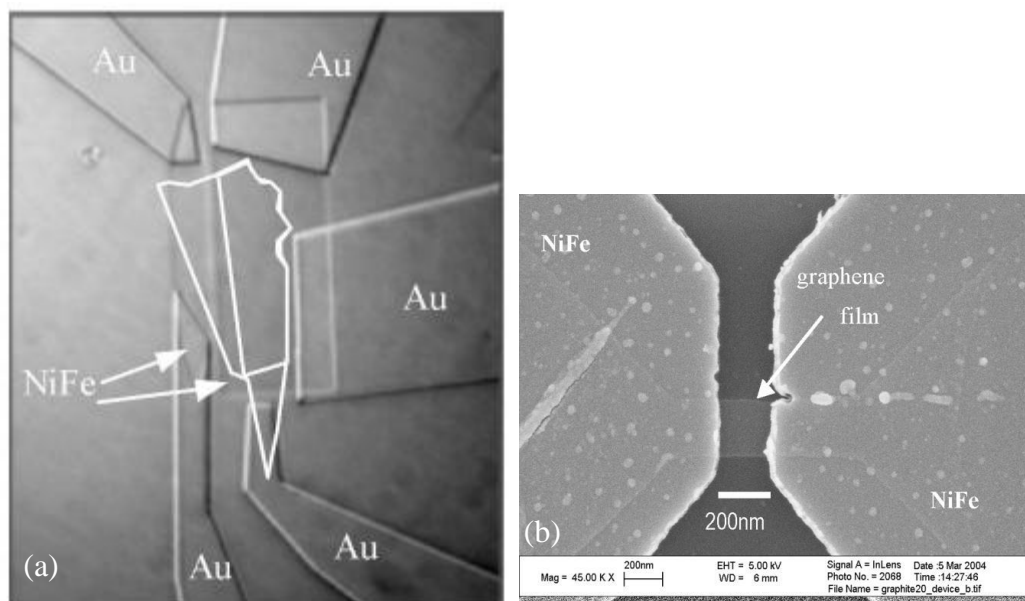


Figura 2. 10 - (a) Micrografia ótica por contraste de diferença de fase, o contorno branco representa a borda do grafeno, pode-se ver os contatos de ouro e níquel-ferro [39].

2.4.2 Dispositivos com Grafeno utilizando Spintrônica

Grupos que trabalhavam com spintrônica em semicondutores e metais [7-10, 84] começaram a se interessar pela investigação de correntes de spin no grafeno [11]. Os trabalhos sobre injeção de spin em Cu e Al [7-10], conduziram uma série de informações

relevantes e essenciais nos procedimentos experimentais e nas interpretações das medidas de magnetorresistência e curvas Hanle (de onde se obtém o tempo de relaxação de spin). Tais conhecimentos, somados aos estudos de dispositivos construídos previamente, tal como o da referência 39, iniciaram uma nova área de estudo, a Spintrônica com Grafeno.

No arranjo de medida convencional, Configuração local (Figura 2.11 (a)), são usados dois terminais onde a corrente é aplicada e dois outros onde a diferença de potencial é medida. Todos os terminais são montados em linha e sobrepostos. Entretanto, neste caso, a diferença de potencial detectada por essa configuração de eletrodos é uma soma dos efeitos de transporte elétrico existente na amostra, como magnetorresistência anisotrópica e efeito Hall. Para que a componente de spin seja filtrada, e possa ser detectada frente a contribuições de outras naturezas [15], a configuração de medida deve ser diferente da configuração convencional, sendo conhecida como Configuração Não-local.

No arranjo não-local, tem-se menor influência de flutuações de resistência, consistindo em um arranjo de quatro terminais, dois para injeção da corrente de spin e dois para a medida de diferença de potencial, todos em linha mas não sobrepostos. Os dois terminais internos, necessariamente, devem ser ferromagnéticos, sendo que um servirá para a injeção de spin e o outro para a detecção (Figura 2.11(b)). Além da configuração de medida ser em quatro terminais, os eletrodos devem ter, geometrias levemente diferentes das utilizadas em medidas de quatro pontas convencionais [85]. Um dos contatos ferromagnéticos atuará como injetor e outro como detector. Sendo assim, os contatos devem ter larguras diferentes para mudarem sua configuração magnética com diferentes campos magnéticos aplicados [35].

A utilização do arranjo não-local em experimentos de medida de tempo de vida de spin já foram realizados com sucesso, utilizando Co como eletrodo ferromagnético [18]. Entretanto, a pouca eficiência na injeção de corrente spin polarizada no grafeno em contato direto com os eletrodos ferromagnéticos, tornou necessário o uso de contato túnel, através da introdução de uma barreira isolante entre o grafeno e os eletrodos. Maiores detalhes sobre a Teoria de medida da spintrônica em grafeno será apresentada ainda nessa seção e na seção 2.5.

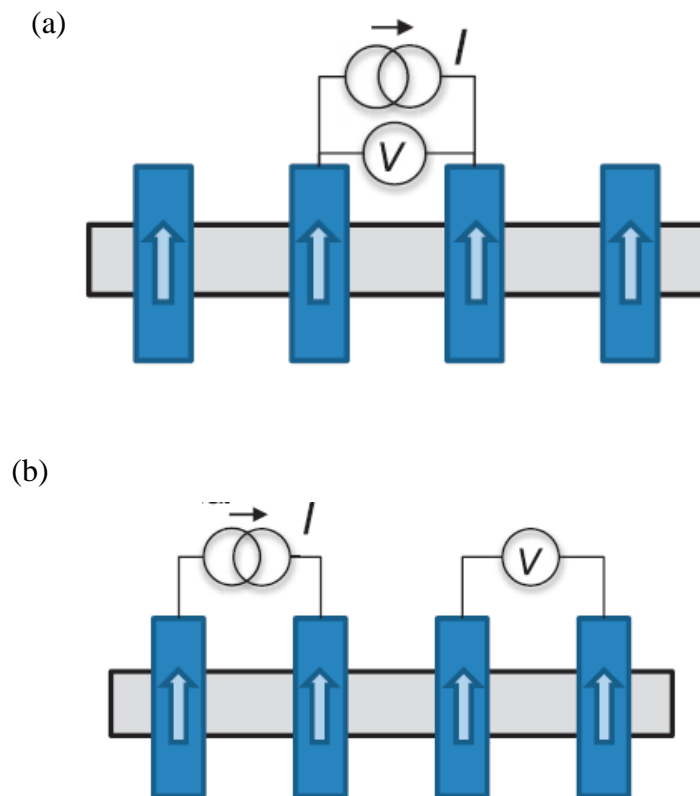


Figura 2. 11 – Diagrama esquemático de configurações de medidas elétricas. (a) Configuração local de medida (dois ou quatro terminais em linha e sobrepostos). (b) Configuração não-local de medida (quatro terminais em linha e não sobrepostos) [Adaptado da referência 15].

2.4.2.1 Dispositivos de grafeno com contatos transparentes

Estudos de indução de polarização de spin por contatos ferromagnéticos construídos por litografia são realizados em metais e semicondutores desde o final da década de 1990. Nos semicondutores, tal interesse surgiu da constatação de que a assimetria na banda eletrônica de elétrons e lacunas leva a muitas propriedades relativas a corrente de spin, tal como a relaxação de spin lenta. Sendo assim, julgou-se que a observação do mesmo efeito poderia acontecer no grafeno e criaria uma oportunidade única em estudar portadores de carga e de spin separados dos efeitos típicos [18]. Desta forma, foi necessário então, um grande desenvolvimento em técnicas experimentais na área de processos e caracterização, a fim de obter-se o domínio dos passos de nanofabricação, permitindo a investigação da relaxação de spin nesse material [11, 15, 18, 20-33].

Para construir um dispositivo, tal como a Figura 2.11, de maneira a obter bons resultados, é necessário que o filtro de spin, em geral um metal magnético 3d, apresente um perfeito casamento estrutural e de transporte com o grafeno. Entretanto, existem dois problemas essenciais: o primeiro é a incompatibilidade da condutância entre o grafeno e o metal ferromagnético, proporcionando a existência de uma barreira potencial e baixa eficiência na injeção de corrente spin polarizada. Outro ponto importante, refere-se aos próprios defeitos de interface metal/grafeno, existente em qualquer sistema real [86]. No caso do grafeno, tanto o Co como o Ni apresentariam valores experimentais baixos de incompatibilidade da rede (1,8% e 1,3%, respectivamente) [86], o que os tornam fortes candidatos a serem contatos de qualidade [87]. Dispositivos como os mostrados na Figura 2.12 foram construídos da seguinte maneira: o grafeno foi esfoliado sobre uma camada de 300 nm de óxido de silício e contatos de 80 nm Co foram fabricados via litografia por feixe de elétrons. A camada metálica de Co foi depositada via Molecular Beam Epitaxy (MBE) em ângulo [18].

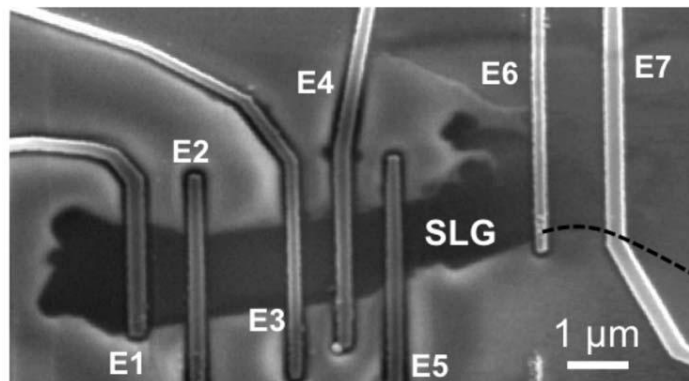


Figura 2. 12 - - Dispositivo construído com grafeno esfoliado e contatos de Co via litografia de feixe de elétrons. As larguras dos contatos são: E1 = 265 nm, E2 = 225 nm, E3 = 175 nm, E4 = 225 nm, E5 = 210 nm, E6 = 185 nm, E7 = 320 nm [Adaptado da referência 18].

Apesar da boa compatibilidade experimental existente entre o Co e Ni, juntamente com o grafeno, trabalhos preliminares mostram que a eficiência de injeção de corrente spin polarizada não ultrapassa os 2% [18]. A origem dessa incompatibilidade está na interface metal/grafeno ser uma heterojunção, isto é, uma junção de um metal e um semiconductor. O comportamento deste tipo de interface depende fortemente da função trabalho, que é definida como a energia necessária para “arrancar” um elétron do nível de Fermi para o vácuo. Em um metal, como os elétrons de energia mais alta estão no nível de Fermi, a função trabalho é dada

por $W_0 = E_0 - E_F$. Onde E_0 é a energia do elétron no vácuo e E_F é a energia do elétron no nível de Fermi. W_0 pode ser representado por $e\phi_m$ onde ϕ_m é um potencial elétrico e “e” a carga do elétron, o índice m significa metal. Num semiconductor a definição de W_0 é a mesma dos metais, mas como não existem elétrons no nível de Fermi, $W_0 (e\phi_s)$ (índice s = semiconductor) não é a energia mínima para arrancar elétrons do semiconductor. Os elétrons de energias mais altas estão na banda de condução e a energia necessária para arrancar elétrons é a afinidade eletrônica, representada por $E_0 - E_c = e\chi$ (onde $e\chi$ é a afinidade eletrônica). A energia de um elétron no vácuo é a mesma seja ele, removido de um metal ou de um semiconductor, quando o metal e o semiconductor não estão em contato, seus níveis de Fermi possuem posições relativas diferentes que dependem apenas de suas funções trabalho. Caso esses materiais sejam unidos, formando uma junção metal-semiconductor, ocorre transferência de cargas para que os níveis de Fermi se igualem. Essa transferência cria camadas de cargas dos dois lados da junção, resultando numa barreira de potencial chamada de barreira Schottky, dominada pelos portadores de carga majoritários [88]. Podemos dividir os contatos nos seguintes tipos:

- **Semiconductor do tipo n/metal ($\phi_s < \phi_m$)** - acúmulos de carga positiva no semiconductor - neste caso, o potencial de contato será $V_o = \phi_m - \phi_s$ que impede a passagem dos elétrons do semiconductor para o metal [88].
- **Semiconductor do tipo p/metal ($\phi_s > \phi_m$)** - acúmulos de carga negativa no semiconductor - neste caso, o potencial de contato será $V_o = \phi_s - \phi_m$ em equilíbrio impede a continuação de passagem de elétrons do metal para o semiconductor [88].
- **Semiconductor do tipo n/metal ($\phi_s > \phi_m$) - acúmulos de carga positiva ou semiconductor do tipo p/metal ($\phi_s < \phi_m$) - acúmulos de carga negativa** - o potencial de contato é negativo e não há formação de barreira de potencial. São os contatos ôhmicos porque sua resistência não depende do sentido da corrente [88].

A existência desse potencial de contato dá origem a uma resistência de contato que é uma limitação experimental dos estudos não apenas de injeção de spin, mas também, de transporte elétrico em grafeno, pois se esta for alta, limitará o funcionamento de alguns dos dispositivos construídos [89]. Existem trabalhos que atribuem que esta resistência de contato pode ser negativa de acordo com análises dos efeitos de interface acima discutidos e estudos da ligação envolvida entre a borda do grafeno e o metal [89].

É importante ressaltar que, quando tratamos de contatos em escala nanométrica, as características de interface acabam se tornando mais relevantes, em relação à resistência de

contato, do que o próprio casamento energético das camadas metal/semicondutor. Nesta etapa, é importante considerar que os processos utilizados para fabricação dos contatos via litografia utilizam polímeros na superfície do grafeno (a descrição do procedimento experimental encontra-se na seção 3.8), o que pode ser uma fonte de contaminação deste material. Portanto, a heterojunção, pode conter impurezas, alterando a resistência de contato. Alguns trabalhos procuram proporcionar uma limpeza com plasma na superfície do grafeno antes da deposição. Robinson *et al* [90] fizeram um estudo sistemático deste tipo de tratamento com plasma em atmosfera de oxigênio, acompanhados de um tratamento térmico depois dos contatos finalizados, visando reduzir consideravelmente a resistência de contato do dispositivo (Ver Figura 2.13). Neste caso, os contatos eram de Au(50nm)/Ti(10nm). Embora esses metais e os que serão discutidos a seguir, nessa subseção, não sejam ferromagnéticos, são igualmente importantes para o estudo de propriedades elétricas no grafeno.

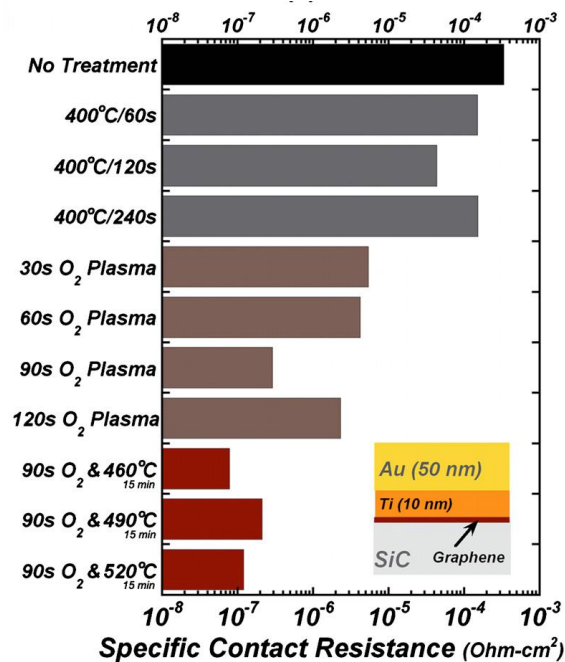


Figura 2. 13 - Variação da resistência de contato com relação aos tratamentos utilizados na referência 90 [retirado da referência 90].

Outros metais também já foram utilizados como contatos em cima de grafeno e com espessuras variadas (Ni, Pt, Cu, Pd) [90], como por exemplo: Au(10nm)/Ti(100nm); nesta mesma configuração, com outros metais substituindo o Ti encontram-se filmes de Ag, Co, Cr, Fe, Ni e Pd [91], entre outros. Há registro também de contatos de Au(20nm)/Ti(~10nm),

Au(20nm)/Cr(~10nm), ou Ni (~25nm) [92], nesse caso, a resistência menor foi a dos contatos de Ni e a justificativa para tal foi relacionada à qualidade da interface. Outra configuração conhecida é Au(40nm)/Cr(10nm), onde a camada de Cr apenas existe para promover adesão entre a camada de Au e de SiO₂ [75,93]. Estruturas de Au/Pt/Ti são relatadas como contatos ôhmicos, desde que não formem ligas [94]. Outras estruturas e processos também têm sido reportados [95, 96].

2.4.2.2 Dispositivos de grafeno com barreira túnel

Uma das soluções para o problema da incompatibilidade da condutividade e, por consequência, a baixa injeção de corrente spin polarizada, é a introdução de uma barreira túnel entre o grafeno e o contato metálico [21]. Dessa forma, a injeção de corrente se dá através de processo de tunelamento, superando, em parte, as diferenças de condutividade entre o metal e semicondutor (grafeno) [19]. Uma barreira túnel ideal deve ter algumas características: contatos opacos o suficiente para que os portadores de carga possam passar com conservação de direção de spin; espessura controlada uniformemente distribuída e planar; mínimo defeito de densidade de carga; área resistiva pequena [21, 26]. Entretanto, a fabricação de barreiras túnel de qualidade sobre o grafeno tem se tornado um grande desafio.

Um dos materiais utilizados é o Al₂O₃, mas a possível existência de *pinholes* tem sido discutida, provavelmente resultando em regiões de contato túnel (metal/barreira/grafeno) e regiões de contato direto (metal/grafeno) [11, 21, 26-29]. Outros trabalhos defendem a confecção de barreiras túnel mais homogêneas, utilizando sementes de TiO₂ e posterior deposição de barreira de MgO [20, 22-25, 30-34].

Em dispositivos de barreira túnel com Al₂O₃, obtiveram-se resultados de tempos de relaxação de spin em grafeno apreciáveis (150 ps), melhores do que com contato direto (transparente) [11]. Uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do dispositivo fabricado pode ser vista na Figura 2.14 (a) [11], onde apresenta-se um diagrama esquemático do dispositivo medido na Figura 2.14 (b) [11]. Nesta configuração, uma monocamada de grafeno esfoliado sobre um substrato de SiO₂/Si é recoberto por uma camada de Al₂O₃ (barreira túnel) e, posteriormente, os contatos ferromagnéticos de Co são fabricados via litografia de elétrons, contendo geometrias levemente diferentes, um do outro.

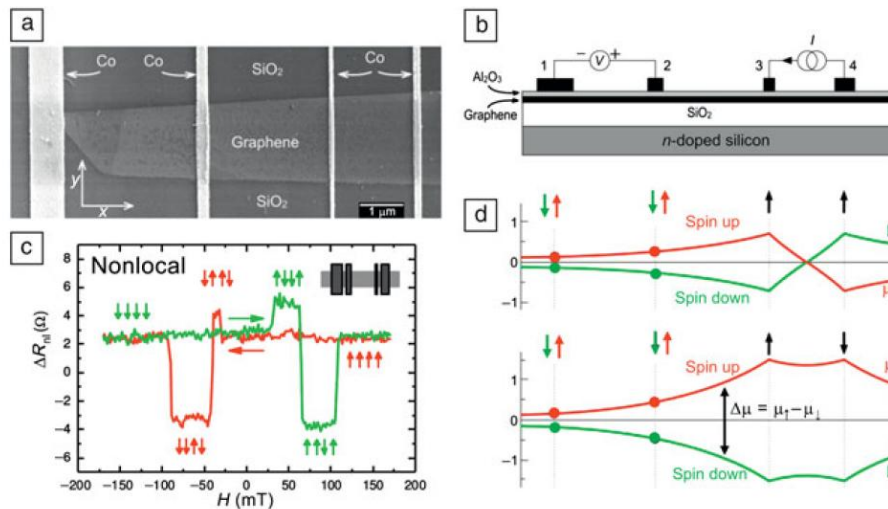


Figura 2. 14 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra estudada, grafeno com contatos de Co com geometrias levemente diferentes. (b) esquema da amostra estudada. (c) Medida da magnetorresistência realizada através da configuração não-local. (d) diagrama esquemático da inversão de spin. [11,15]

Como já foi mencionado neste trabalho, a medida em configuração não-local tem como vantagem o fato de que o sinal detectado é oriundo apenas das contribuições da corrente spin-polarizada, como pode ser notado no exemplo da Figura 2.14 (c). O sistema é montado da seguinte forma: a corrente é injetada nos contatos 3 e 4 (Figura 2.14 (b)) e a diferença de potencial medida nos contatos 1 e 2 (Figura 2.14 (b)). Quando a corrente é aplicada, torna-se spin-polarizada devido a camada ferromagnética. A injeção ocorre quando a corrente de spin transpõe a camada de alta resistência, o Al_2O_3 via tunelamento quântico, e provoca uma acumulação de um dos canais de spin no grafeno, gerando uma diferença de potencial eletroquímico entre os dois canais de spin (*spin up* e *spin down*). Como o livre caminho médio do grafeno é grande, a diferença dos canais se mantém até o contato de medida de tensão. A medida ocorre como mostra a Figura 2.14 (d). Os spins difundem isotropicamente e exponencialmente do ponto de injeção até o ponto de detecção e a diferença de potencial medida será relativa a configuração de magnetização do eletrodo (Figura 2.15 (c)). A acumulação de spin e o sinal detectado pode ser quantificado pelo potencial eletroquímico em *spin up* e *spin down* (Figura 2.14 (d)). Embora tal trabalho tenha investigado a relaxação de spin em detalhe, não foi investigada a natureza da barreira túnel, e tão pouco a relação da qualidade da barreira com a eficiência de injeção de spin e tempo de relaxação [21].

Estudos sobre a composição das barreiras túnel para o uso em dispositivos de grafeno foram realizadas também por outros grupos. Entre eles, pode-se citar o trabalho com barreira túnel de MgO e a utilização de dois polímeros em uma das etapas de litografia investigadas pelo grupo de R. Kawakami [22-25, 31-34]. O maior valor encontrado para o tempo de relaxação de spin no grafeno em temperatura ambiente, considerando barreiras via deposição padrão de camada, foi de 771 ps [25]. Nesse tipo de amostra, utilizou-se barreira de MgO depositada por MBE e sementes de TiO₂ previamente depositadas, tornando-se um processo bastante complexo. Um esquema de sua construção encontra-se na Figura 2.15 [30]. Neste caso, foi realizado um processo de litografia por feixe de elétrons com o uso de uma bicamada de polímeros (PMMA/PMMA-MMA). O uso da bicamada cria uma máscara, restringindo a área de contato entre o Co e o grafeno, através da barreira, com o intuito de otimizar a injeção de spin. As deposições das camadas são feitas em diferentes ângulos. A camada de sementes de TiO₂ tem a função de diminuir a energia de superfície do grafeno, permitindo com que os átomos de MgO se acomodem melhor durante a deposição, melhorando a qualidade da barreira. Segundo os autores, este tipo de configuração não possui *pinholes*, proporcionando a deposição de uma camada mais homogênea [22-25, 30-34]. Entretanto, uma análise completa da interface e da relação da mesma com os valores de relaxação obtidos não foi realizada.

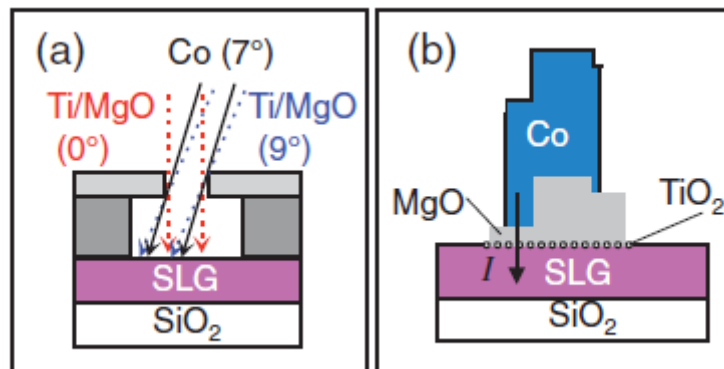


Figura 2. 15 - Esquema da construção de barreira túnel sobre grafeno realizada pelo grupo do pesquisador R. Kawakami. (a) deposições de Ti, MgO e Co realizadas em ângulo com o objetivo de diminuir a área de contato e evitar a deposição lateral. (b) Contato pronto [30].

Especulações a cerca da qualidade da barreria túnel também foram levantadas por Dlubak *et al* [97], onde, através de análises de condutividade e espectroscopia Raman concluiu-se que a barreria túnel de melhor qualidade seria a de Al₂O₃ crescida por *magnetron*

sputtering [97-98]. Entretanto, a deposição energética mostrou-se bastante danosa à estrutura do grafeno, tornando tal técnica de deposição pouco atrativa para tais dispositivos. O crescimento por *Atomic Layer Deposition* (ALD) também foi investigado [99,100], porém a superfície inerte do grafeno se mostrou incompatível com tal método de deposição, sendo necessária uma prévia funcionalização do grafeno. Pelo mesmo método de deposição, HfO_2 também foi testado [101]. Entretanto, a rugosidade e qualidade de sua superfície (devido a necessidade de funcionalização da superfície), descartaram a possibilidade de sua utilização.

Neste sentido, a fabricação e caracterização de barreiras túnel em dispositivos para transporte dependente de spin em grafeno tem se tornado o principal tema de pesquisa da área. Acredita-se que a qualidade da barreira é o principal empecilho para a melhora na injeção e nos tempos de vida de spin, atualmente ainda baixos (na ordem de ps e até ns), mas ainda longe da predição teórica da ordem de μs . Recentemente, um trabalho teórico identificou a influência dos diferentes regimes de contato na conhecida expressão formal de precessão de spin de Hanle, mostrando claramente a influência crucial da qualidade da barreira túnel não só na eficiência de injeção de spin, mas também no tempo de vida do mesmo [37]. Embora exista um esforço dos grupos experimentais para a melhor solução do problema, uma investigação detalhada das interfaces metal/barreira/grafeno ainda não foi desenvolvida.

2.5 DANOS NO GRAFENO CAUSADOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS

Técnicas como microscopia eletrônica de varredura, litografia com feixe de elétrons, deposições de filmes finos e feixe de íons focalizados são essenciais na construção de dispositivos à base de grafeno. Porém, essas técnicas podem provocar danos estruturais no grafeno.

A exposição durante o imageamento pode causar defeitos leves, deposição de C amorfo na superfície, desorção de íons do substrato ou até amorfização [102-106]. Evidentemente que a quantidade de defeitos depende da dose e do tempo de exposição; existem estudos que mostram o controle de certas propriedades do grafeno, utilizando exposição ao feixe de elétrons. Expondo o grafeno a doses medianas, por exemplo $30 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$, percebe-se, através de espectroscopia Raman, a formação de C amorfo [105]. Tal fato também foi observado em grafeno suspenso exposto ao feixe de elétrons [107].

No que diz respeito à exposição do grafeno durante o processo de litografia, um estudo mostra que mesmo com uma dose de $0,004 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ e coberto pelo resiste, o grafeno pode ser danificado [105]. Nesse caso, como após o procedimento de *lift off* a superfície é removida, a presença de uma camada de carbono amorfo está descartada [105].

Já em bicamadas não há evidências de defeitos neste trabalho e em outros há registro de que estas sejam menos suscetíveis a defeitos provocados pelo feixe [108]. Existe também uma evidência de que o polímero proteja o grafeno até certo ponto, mostrando que o possível efeito de desordem seja, na realidade, uma dopagem causada pelos contaminantes não removidos provenientes do resiste durante o processo de litografia. Estudos mostram que, após um tratamento térmico de 300°C em atmosfera de Ar, durante 1 hora, quase todas as impurezas são removidas, resultando em um pico D praticamente irrelevante, nas análises dos espectros Raman [109].

Há também tentativas de limpezas por outros métodos, como por Microscopia de Força Atômica, na qual a varredura desprenderia os átomos adsorvidos na superfície do grafeno [110] ou por tratamento de ultravioleta/ozônio [111] ou ainda, por tratamentos a plasma, que são os mais utilizados [21, 105]. Porém, os dois últimos podem causar danos ao grafeno. Quando há pouca contaminação, pode-se removê-la com simples tratamento térmico em vácuo [106]. Ainda não há um consenso sobre todas essas questões.

2.6 TRANSPORTE DE SPIN NO GRAFENO

Para estudos em spintrônica, independente do material a ser utilizado, deve-se levar em conta três pontos importantes: qual o caminho mais efetivo para polarizar o spin; quanto tempo o sistema guarda a informação sobre a orientação de spin e como tal orientação pode ser detectada [84, 112]. Tais perguntas começaram a ser respondidas para alguns materiais, como o Al e o Cu, estudados desde a década de 1990 [7-10].

O primeiro passo é produzir uma corrente spin polarizada, para tanto é necessário criar uma população de spin não equilibrada no condutor. O acúmulo de spin é provocado quando a corrente atravessa de um eletrodo ferromagnético para a amostra. A relaxação de spin é a responsável por levar a população de spin acumulada de volta ao equilíbrio e está relacionada com a interação spin-órbita [84].

Para o estudo do transporte de spin no grafeno, é necessário que se consiga injetar neste, uma corrente spin polarizada e detectar a diferença de potencial provocada. Para

produzir este tipo de corrente utiliza-se um ferromagneto. A deposição desses sobre o grafeno gera uma interface e conseqüentemente uma resistência de contato (cujas conseqüências foram tratadas na seção 2.4). Nesta interface ocorre uma separação do potencial eletroquímico para *spin-up* e *spin-down*, isto é, a corrente que flui em um condutor pode ser tratada como dividida em dois canais [113]. Esta seção tratará do formalismo da injeção e relaxação de spin em sistemas onde o ferromagneto é depositado sobre o grafeno, separados ou não por uma barreira túnel.

A densidade de corrente depende não apenas da condutividade, mas também do gradiente do potencial eletroquímico associado com os dois canais de corrente da expressão apresentada na Equação 2.5.1 [21]:

$$j_{\uparrow,\downarrow} = \frac{\sigma_{\uparrow,\downarrow}}{e} \frac{\partial \mu_{\uparrow,\downarrow}}{\partial x} \quad (2.5.1)$$

onde $\sigma_{\uparrow,\downarrow}$ é a condutividade, $\mu_{\uparrow,\downarrow}$ é o potencial químico, a corrente total de spin é $j_s = j_{\uparrow} - j_{\downarrow}$ e a corrente total de carga é: $j = j_{\uparrow} + j_{\downarrow}$ e e é a carga do elétron. Mas a densidade de corrente de spin (Equação 2.5.1) pode ser descrita por

$$j_{\uparrow,\downarrow} = \frac{(1 \pm p)}{2e} \frac{\partial \mu_{\uparrow,\downarrow}}{\partial x} \quad (2.5.2)$$

onde p é a polarização de spin que é descrita pela Equação 2.5.3 [21]:

$$p = \frac{\sigma_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow}}{\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}}. \quad (2.5.3)$$

Num material ferromagnético tem-se uma polarização de spin natural, $j_{\uparrow} \neq j_{\downarrow}$, isto é, possui a densidade de corrente de spin diferente de zero e por essa razão, costuma ser utilizado como fonte de spin. Nos casos mais comuns de medidas não-locais, usa-se um contato ferromagnético como injetor de spin e outro como detector de spin [11, 21].

A polarização ocorre quando se injeta uma corrente de carga num terminal ferromagnético, os elétrons de spin paralelos à magnetização são transmitidos pela interface, enquanto os de spin contrários são refletidos. A corrente é, então, spin polarizada. Uma alta taxa de espalhamento ocorre quando os canais de corrente atingem a interface para os spins minoritários que chegam a interface com diferentes potenciais, isto é, criam uma barreira de potencial, uma acumulação de spin [84,114], que é um estado de não-equilíbrio para o material não-magnético. Num material difusivo, esta acumulação decai exponencialmente [21, 112]:

$$\frac{\partial^2 \Delta\mu}{\partial x^2} = \frac{\Delta\mu}{\lambda_{sf}^2} \quad (2.5.3)$$

onde $\lambda_{sf} = \sqrt{D\tau_{sf}}$ é o comprimento de relaxação de spin, D é a constante de difusão, $\Delta\mu = \mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$ e τ_{sf} é o tempo de relaxação de spin [21].

A equação 2.5.3, tem como resultado uma exponencial que representa a acumulação de spin. Se os spins relaxarem rápido, alcançando uma distribuição uniforme (girando a magnetização dos ferromagnetos do paralelo para o antiparalelo) não muda a resistência total da válvula de spin, uma vez que o tempo foi insuficiente para que a informação sobre o spin chegasse ao detector. E, isso significa que o detector medirá uma diferença de potencial químico igual a zero [21], isto é, não se obterá informação relevante sobre a medida. Por isso, é importante que o contato injetor e o contato detector estejam a uma distância igual ou menor ao comprimento de relaxação de spin (λ_{sf}). Neste caso, a mudança na magnetização do ferromagneto de paralelo para antiparalelo produz uma mudança na resistência da válvula de spin. Quando as magnetizações do injetor e do detector são paralelas, facilmente os elétrons com spins iguais penetram no detector. Se as magnetizações forem antiparalelas, os spins primeiro *flipam*, para depois penetrarem no detector, provocando um aumento na resistência [21]. Como pode-se ver na Figura 2.14 (c), que é uma medida de magnetoresistência [11, 15, 21], os dois canais preservam a orientação de spin nos eventos de espalhamento, caso contrário, os canais tornariam-se fortemente acoplados e dependentes. Um sinal de spin bipolar poderia ser observado com sinal trocado quando a configuração e magnetização do injetor de spin e detector girassem de paralelo a antiparalelo [11, 113].

A eficiência da injeção de spin é fortemente dependente da magnitude relativa da resistência de contato dos eletrodos ferromagnéticos comparados à resistência do material não magnético. Embora trabalhos prévios não considerem essa questão [6-8], Kimura *et al* mostraram experimentalmente que essa relação é importante para a injeção de spin [35]. Esta é a razão do porquê existir uma necessidade de o contato, no qual a corrente é injetada, ser o mais fino possível. Nos trabalhos mais citados na literatura [11, 30], o contato de injeção de spin fica em torno de 50 a 90 nm de largura. Os outros contatos devem ter as larguras diferentes, para que seja garantida a inversão frente a um campo magnético aplicado.

Ao atingirem o grafeno, ocorre uma acumulação de spin, os elétrons spin polarizados difundirão no grafeno e, se eles conservarem seu spin, até atingirem os contatos detectores, uma diferença de potencial será medida. A resistência de contato na interface dá origem à chamada incompatibilidade da condutividade e provoca uma relaxação extra de spin [18]. A

descrição matemática dos caminhos extras de relaxação de spin criados são tratados via Equação de Bloch (Equação 2.5.4), que descreve a difusão, precessão e relaxação de spin como um efeito combinado [21].

$$D \frac{d^2 \vec{\mu}}{dx^2} - \frac{\vec{\mu}}{\tau_s} + \frac{g \mu_B}{\hbar} (\vec{B} \times \vec{\mu}) = 0 \quad (2.5.4)$$

onde D é a constante de difusão, μ é o potencial químico dos spins, τ_s é o tempo de relaxação de spin, g é o fator-g, \mathbf{B} é o campo magnético, \hbar é a constante de Planck e μ_B é o *magnetron* de Bohr. Mas a equação pode ser simplificada escrevendo-se $\frac{g \mu_B \vec{B}}{\hbar}$ como a frequência de Larmor, $\vec{\omega}_L$. Assim, a Equação 2.5.4, pode ser escrita como a Equação 2.5.5. [21]:

$$D \frac{d^2 \vec{\mu}}{dx^2} - \frac{\vec{\mu}}{\tau_s} + (\vec{\omega}_L \times \vec{\mu}) = 0 \quad (2.5.5)$$

Resolvendo essa equação, encontram-se os valores de D e τ_s . Essa solução é acompanhada por experimentos de Hanle (formalismo que será tratado na subseção 2.6.3), tipo precessão de spin, que consiste em aplicar um campo magnético na direção y da Figura 2.14 (a), isto é, ao longo dos eixos dos contatos ferromagnéticos, condicionando a magnetização dos eletrodos em orientações paralelas ou anti-paralelas. Em seguida, esse campo é removido e um campo magnético é aplicado na direção z . Variando o campo, obtém-se uma medida de resitência não-local, como pode ser visto em um exemplo existente na literatura, na Figura 2.16 [21]. Os spins paralelos ao plano do grafeno precessionam, enquanto eles difundem para o detector de spin a uma distância L do injetor de spin. Levando-se em consideração que o campo é aplicado apenas na direção z e que o detector de spin e o injetor de spin são contatos ferromagnéticos distantes por uma distância L e que cada um deles gera caminhos extras a relaxação de spin no grafeno, Tombros *et al* [11, 21] resolveram numericamente a equação de Bloch, mostrando como muda o sinal de spin com relação ao espaçamento entre os eletrodos e para diferentes contribuições dos caminhos extras de relaxação que os eletrodos provocam. Assim, definiu-se uma importante relação, o fator R (Equação 2.5.6):

$$R = \frac{WR_C}{R_{sq}} \quad (2.5.6)$$

onde R_C é a resistência de contato, W é a largura do detector e R_{sq} é a resistência do material não-magnético, que, no caso dos estudos que estão sendo tratados aqui, é o grafeno. Quando o fator R (Equação 2.5.6) for grande, em torno de centenas de metros, não existe relaxação. Já quando R está na faixa dos micrometros, o trabalho mostra que, para $L < \lambda_{sf}$, a dependência no sinal de spin é $1/L$ [21, 34, 36].

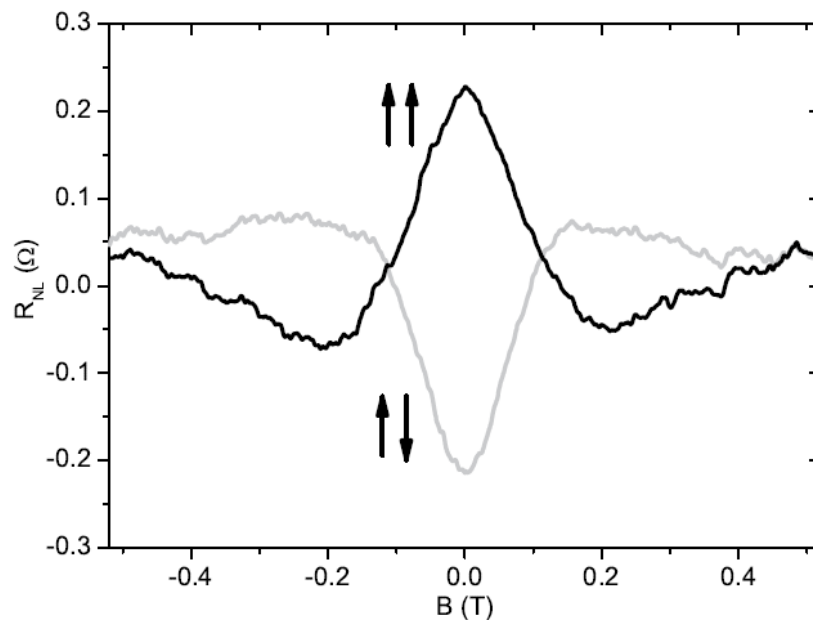


Figura 2. 16 – Experimento Curvas de Hanle tipo precessão de spin para uma camada de grafeno. Precessão de spin no caso paralelo ($\uparrow\uparrow$, curva preta) e antiparalelo ($\uparrow\downarrow$, curva cinza). A primeira seta representa a magnetização do injetor de spin e a segunda a magnetização do detector de spin. Medida realizada para $L = 4 \mu\text{m}$ e $B \sim 0,2 \text{ T}$, com 180° de ângulo de precessão [11, 21, 26].

Segundo Wei Han *et al* [30], existem dois grandes desafios na spintrônica com grafeno, o primeiro é conseguir aumentar a eficiência da injeção de spin que é baixa, devido ao problema da incompatibilidade da resistência entre o grafeno e o material ferromagnético. E o segundo é aumentar o tempo de relaxação de spin, cujas medidas experimentais apresentam valores ordens de grandeza inferiores do que o esperado teoricamente para acoplamentos spin-órbita fracos.

Em configurações de contato direto (transparente) entre o grafeno e os eletrodos ferromagnéticos, a difusão de spin é dominada pelo refluxo de spins dentro do próprio eletrodo de Co. A inserção de uma barreira túnel pode aumentar a eficiência da injeção de spin, bloqueando o refluxo dos spins dentro do eletrodo [30]. Os trabalhos utilizando a barreira túnel de Al_2O_3 apresentaram a suspeita da existência de *pinholes*, como discutido na seção 2.4.2.2. A proposta para o aumento da eficiência da injeção de spin, no que diz respeito a melhorar a qualidade da barreira túnel, foi apresentada pelo grupo de R. Kawakami [22-25, 30-34] e discutida na subseção 2.4.2.2. Os procedimentos realizados por esse grupo possibilitaram o alcance do maior valor de tempo de relaxação de spin medido a temperatura ambiente, 771 ps [25], em sistemas com barreiras túnel convencionais.

Como já foi citado, a eficiência de injeção de spin depende fortemente da distância entre os eletrodos e da resistência de contato na interface dos eletrodos com o grafeno frente à resistência do grafeno, pois uma resistência de contato, mesmo pequena, cria caminhos extras de relaxação de spin. Baseado na Equação 2.5.7, a eficiência de spin pode ser calculada utilizando alguns valores experimentais e outros já conhecidos.

$$\Delta R_{NL} = \frac{1}{\sigma_G} \frac{P_J^2 \lambda_G}{W} e^{-L/\lambda_G} \quad (2.5.7)$$

onde ΔR_{NL} é o valor da variação da resistência não-local medido, W é a largura do grafeno em contato com o eletrodo, σ_G é a condutividade do grafeno, também medida e λ_G é o livre caminho médio no grafeno.

Na configuração de barreira túnel, com MgO, foram encontradas eficiências de 26-30% [23, 25]. Em barreiras túnel com *pinholes*, a eficiência medida é de 2 – 18% [11, 21, 29] e, em amostras com contatos transparentes, a eficiência é de 1% [18]. Quanto ao tempo de relaxação de spin, o valor encontrado foi de 495 – 771 ps com a barreira de MgO [25], muito maior do que 134 ps [11], valor obtido para amostras com *pinholes* e 84 ps [18], referente a contatos transparentes. Estes valores são resultados do cálculo da constante de difusão utilizando os dados experimentais retirados da curva de Hanle.

2.7 RELAXAÇÃO DE SPIN NO GRAFENO

A relaxação de spin é um processo inevitável, que ocorre quando há uma população de spin de não equilíbrio. Nestes casos, o sistema tende, então, ao equilíbrio. Por ter intrínsecos

acoplamentos hiperfino e spin órbita baixo e longo comprimento de difusão de spin, como já foi dito, o grafeno é um material bastante promissor para aplicações em spintrônica.

Roche e Valenzuela [113] apontam certa incoerência nos valores de comprimento de relaxação de spin no grafeno experimentalmente obtidos, pois teoricamente o acoplamento spin-órbita deveria produzir tempos de relaxação de spin na escala de microssegundos. E, como já foi relatado neste trabalho, os valores experimentais não passaram de 771 ps [25], em condições típicas. Os autores apontam como enigmática esta diferença e consideram como justificativas as seguintes razões [115]: decoerência devido a interações com o substrato no qual o grafeno foi colocado; presença da distribuição aleatória de impurezas; adsorção de moléculas; geração de corrugações; presença de tensões; desordem topológicas e existência de bordas. A relaxação de spin já foi estudada para metais e semicondutores como Al, Cu, Ag, AsGa, Si, SLG, BLG. Na página 18 da referência 116 encontra-se uma tabela mostrando que o tempo de relaxação de spin experimental no grafeno é cerca de duas a três ordens de grandeza maiores do que nos outros materiais, mesmo com todas as limitações experimentais apresentadas.

Em semicondutores existem quatro mecanismos de relaxação de spin, tal como mostra a Figura 2.17. O primeiro é o mecanismo de relaxação de Elliot-Yafet, que consiste no espalhamento devido a interação com impurezas ou fônons. Em cada espalhamento, há uma pequena probabilidade de “sacudir” o spin. O segundo é o mecanismo de Dyakonov-Perel, no qual o spin precessiona ao longo de um campo magnético dependente do momentum. A cada espalhamento, a direção e frequência de precessão muda aleatoriamente. O terceiro é o mecanismo de Bir-Aronov-Pikus, em que os elétrons trocam spins com lacunas, perdendo a coerência de spin muito rapidamente devido ao mecanismo de Elliot-Yafet. O quarto é devido ao acoplamento hiperfino que também causa relaxação e defasagem [11, 84]. Esta subseção tratará sobre esses quatro mecanismos e como esses são utilizados experimentalmente para obter-se a informação sobre o tempo de relaxação de spin.

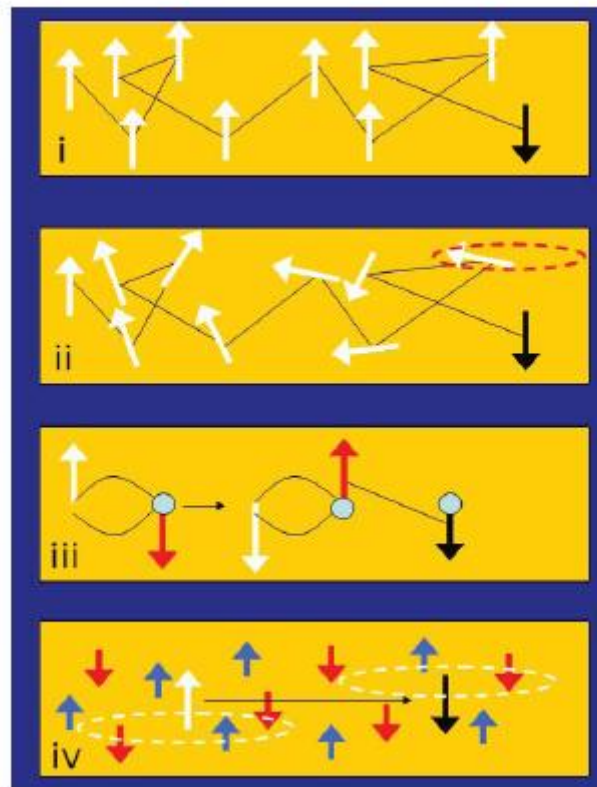


Figura 2. 17 – Mecanismos de relaxação de spin no grafeno. i) Elliot-Yafet. ii) Dyakonov-Perel. iii) Bir-Aronov-Pikus. iv) Interação hiperfina [Retirados das referências 21 e 84].

2.7.2 A interação spin-órbita e os mecanismos de relaxação de Elliott-Yafet e Dyakonov-Perel

Os mecanismos de relaxação via Elliot-Yafet e Dyakonov-Perel têm origem na interação spin-órbita. Esta interação torna-se importante quando uma partícula que carrega spin tem uma velocidade v no regime relativístico e move-se numa região contendo um campo elétrico finito, E . Assim, a partícula sente um campo magnético efetivo de magnitude [21]:

$$\vec{B}_{eff} = \frac{(\vec{v} \times \vec{E})}{c} \quad (2.5.8)$$

onde c é a velocidade da luz.

Quando os spins dos elétrons de condução relaxam via espalhamento ordinário com impurezas, bordas e fônons como resultado tem-se acoplamento spin-órbita. O mecanismo de relaxação é o de Elliot (Figura 2.17 (i)), onde a interação spin-órbita mistura *spin up* e *spin*

down e os estados de Bloch. O resultado é um tempo de relaxação de spin longitudinal, T_1 , proporcional ao tempo de espalhamento por momento, τ_p . Assim, o comprimento de *spin flip* é proporcional ao livre caminho médio, $\lambda_{sf} = \sqrt{DT_1}$, desde que a constante de difusão seja proporcional ao τ_p [21]. A relação de Yafet é quantitativa e introduz uma dependência da resistência com a temperatura. O mecanismo de relaxação de Elliot-Yafet foi muito estudado para semicondutores e é importante para os de *gap* pequeno com grande separação devido ao acoplamento spin-órbita [84].

Já no mecanismo de Dyakonov–Perel, o campo magnético efetivo não provoca um espalhamento e sim uma defasagem no spin, que muda em direções aleatórias toda a vez que o elétron espalha em um diferente estado de momento (Figura 2.17 (ii)). Sem a simetria de inversão, os estados de momentum do *spin up* e *spin down* não são degenerados. Os spins precessionam com uma frequência de Larmor dependente de um campo magnético que, por sua vez, depende do momentum [21]:

$$\vec{\omega}(k) = \frac{e}{m} \vec{B}(k) \quad (2.5.9)$$

Existe uma diferença essencial entre os mecanismos de relaxação de Elliot-Yafet e Dyakonov–Perel, a oposta dependência temporal de espalhamento do momento. Um forte espalhamento torna o processo Elliot-Yafet mais efetivo do que o outro, pois tem a perda de fase apenas em colisões que duram pouco tempo. No mecanismo Dyakonov–Perel, o spin defasa entre as colisões, os elétrons precessionam em diferentes frequências, dependendo do momento e o tempo de relaxação de spin é inversamente proporcional ao tempo de espalhamento de momentum. Experimentalmente, é possível extrair o tipo de espalhamento analisando a dependência entre o tempo de espalhamento de momentum, τ_p , e o comprimento de relaxação de spin, $\lambda_s = \sqrt{D\tau_s}$. Para Elliot-Yafet, $\lambda_s \propto \tau_p$ e para Dyakonov-Perel $\lambda_s \propto 1/\tau_p$ [21].

O tempo de relaxação de spin longitudinal, T_1 , é o tempo que demora para a magnetização longitudinal chegar ao equilíbrio e é extraído da dependência longitudinal (como função do espaçamento entre os eletrodos) do sinal da válvula de spin. O tempo de defasagem (transversal), T_2 , é o tempo necessário para um conjunto de spins transversais perder sua coerência de fase e é extraído das medidas nas quais o campo magnético é aplicado perpendicularmente à direção de spin. As relações entre T_1 , T_2 e τ_0 podem ser obtidas por

comparação com as relações de relaxação comparadas às relações de taxas de defasagem, como representadas na Equação 2.5.10 [21].

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_1} &= \left(\langle \omega_x^2 \rangle + \langle \omega_y^2 \rangle \right) \frac{\tau_c}{\omega_0^2 \tau_c^2 + 1} \\ \frac{1}{T_{2x}} &= \langle \omega_z^2 \rangle \tau_c + \langle \omega_y^2 \rangle \frac{\tau_c}{\omega_0^2 \tau_c^2 + 1} \\ \frac{1}{T_{2y}} &= \langle \omega_z^2 \rangle \tau_c + \langle \omega_x^2 \rangle \frac{\tau_c}{\omega_0^2 \tau_c^2 + 1}\end{aligned}\tag{2.5.10}$$

onde ω_0 é a frequência de precessão de spin para um campo magnético orientado ao longo da direção z (frequência de Larmor), $\langle \omega_x^2 \rangle$, $\langle \omega_y^2 \rangle$ e $\langle \omega_z^2 \rangle$ são os valores esperados da precessão da frequência ao longo de x , y e z . A flutuação aleatória de campo no qual os elétrons se movem tem um tempo de correlação, τ_c , determinado pelo τ_p . Não necessariamente T_2 é o mesmo nas direções x e y [21].

Estudos realizados em dispositivos com grafeno mostram que em monocamadas o mecanismo de relaxação de spin é o Elliot-Yafet [25, 117] e em bicamadas o Dyakonov-Perel [24-25]. Também foi realizado um estudo sobre a influência da temperatura no valor de tempo de relaxação de spin, embora o ruído da medida diminua, não ocorrem mudanças significativas [11].

2.7.3 Interação Hiperfina e os mecanismos de relaxação devido a esta

A interação hiperfina é uma interação magnética fraca entre os momentos magnéticos dos elétrons e do núcleo. No caso de elétrons localizados, esse efeito domina provocando relaxação e defasagem [21].

A interação hiperfina é pequena no grafeno, pois em materiais orgânicos, os elétrons estão fracamente ligados. Se o C natural é usado, 99% de seus átomos não têm spin nuclear. Porém, em um material fortemente dopado com lacunas, pode ocorrer uma decoerência do spin devido à interação hiperfina (Figura 2.17 (iv)).

Existe ainda, o chamado, mecanismo de Bir-Aronov-Pikus (Figura 2.17 (iii)), no qual os elétrons mudam os spins com os buracos, perdendo a coerência de spin muito rapidamente, devido ao mecanismo de Elliot-Yafet. O mecanismo ocorre em semicondutores dopados do tipo- p e coexiste com os mecanismos de relaxação de Elliot-Yafet e Dyakonov-Perel em materiais dopados com lacunas e sem simetria de inversão. O mecanismo Bir-Aronov-Pikus domina em materiais fortemente dopados e a baixas temperaturas [21, 84].

2.7.4 Efeito Hanle

O efeito Hanle é um efeito que permite extrair o tipo de precessão de spin existente através da manipulação deste via um campo magnético externo. Aplica-se um campo magnético no plano dos contatos, para que as magnetizações sejam induzidas em orientações paralelas e antiparalelas ao comprimento dos mesmos. Posteriormente, o campo é removido e aplicado na direção perpendicular ao plano e, portanto, perpendicular aos contatos (Ver geometria do experimento na Figura 2.18), situação na qual os spins paralelos ao plano do grafeno precessionam enquanto são difundidos até o detector de spin [25]. Esta precessão de spin induzida pelo campo magnético externo ocorre na frequência de Larmor. Haverá um campo magnético no qual o ângulo de precessão será 180° , resultando em uma reversão de spin (Ver Figura 2.18). Quantitativamente, o tempo de relaxação de spin é calculado através da resistência não-local medida, R_{NL} (V_{NL}/I), obtida em função do campo magnético, isto é, a curva Hanle (Figura 2.16). Esta resistência depende da precessão de spin, da difusão do spin e da relaxação do spin e é dada pela Equação 2.5.10 [8, 25]:

$$R_{NL} = \pm \frac{P^2}{e^2 N_G A} \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{L^2}{4Dt}} \cos(\omega_L t) e^{-\frac{t}{\tau_s}} dt \quad (2.5.10)$$

onde o sinal + (-) é para magnetização paralela (antiparalela), D é a constante de difusão e τ_s é o tempo de vida de spin. N_G é a densidade de estados do grafeno no nível de Fermi e pode ser calculada a partir da relação de Einstein: $\sigma_G = e^2 N_G D$. A é a área da secção reta entre o grafeno e o contato e e é a carga elementar, sendo P a polarização de spin.

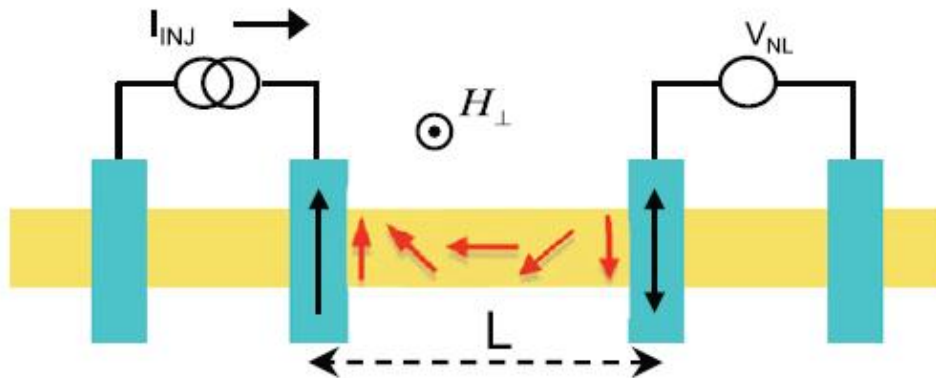


Figura 2. 18 - Geometria do experimento para medição das curvas Hanle [25].

Os valores de resistência em função do campo magnético são retirados da curva Hanle, onde $\omega_L = \frac{g\mu_B B}{\hbar}$. A condutividade do grafeno é medida e os outros parâmetros são simulados levando em consideração que $\lambda_s = \sqrt{D\tau_s}$

Os resultados obtidos consistem em uma modelagem da Equação da Difusão de Spin de Bloch em uma dimensão [8], que assume o caráter de uma propagação de spin difusiva (caminhante aleatório).

Com os resultados experimentais e teóricos obtidos recentemente, não se consegue ainda entender claramente como ocorre a propagação de spin e quais são os mecanismos de relaxação de spin no grafeno. Existe ainda, uma falta de simulações quantitativas do transporte de spin e de considerações acerca dos efeitos dos contatos nela [115]. E acrescenta-se, a falta de uma compreensão sobre a estrutura da barreira túnel neste processo e sua influência no desempenho do dispositivo.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais que serão descritos neste capítulo vão desde a preparação das folhas de grafeno e dos substratos de SiO₂/Si, às caracterizações estruturais, morfológicas, químicas e eletrônicas. Também são descritos os processos de micro/nanofabricação dos dispositivos. Neste capítulo, serão descritas as técnicas, equipamentos e métodos utilizados na execução do trabalho.

3.1 METODOLOGIA E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

Durante a construção e caracterização dos dispositivos, algumas calibrações e análises necessitaram ser realizadas. Na construção de nanodispositivos, muitos passos experimentais são necessários e é essencial que sejam realizados com destreza e cuidados excessivos, uma vez que a falha em alguma das etapas pode repercutir na perda do dispositivo. As diversas etapas de fabricação e caracterização envolvidas no trabalho são descritas a seguir. Os processos realizados são listados, contendo as técnicas experimentais utilizadas entre parênteses.

1. Crescimento da camada isolante de SiO₂ (Oxidação Seca, NanoSpec)
2. Produção dos grafenos (Esfoliação micromecânica)
3. Localização dos grafenos sobre o substrato (Microscopia Ótica)
4. Caracterização dos grafenos quanto ao número de camadas e quantidade de defeitos (Microscopia Ótica, Espectroscopia Raman, Microscopia de Força Atômica, Microscopia Eletrônica de Varredura)
5. Fabricação e Análise da Barreira Túnel
 - a. Escolha do método de deposição (*Magnetron sputtering* e Evaporação térmica)
 - b. Calibração da deposição (Microscopia Eletrônica de Transmissão – STEM)
 - c. Análise da qualidade, morfologia e estrutura da oxidação (microscopia eletrônica de transmissão – EELS)
 - d. Análise do impacto morfológico e estrutural da barreira túnel no grafeno (espectroscopia Raman, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de transmissão com amostras preparadas por feixe de íons localizados)

6. Fabricação dos contatos no grafeno
 - a. Calibração do polímero utilizado como máscara (*spin coating*, Perfilômetro e NanoeSpec)
 - b. Calibração da dose (litografia por feixe de elétrons)
 - c. Calibração da energia do feixe (litografia por feixe de elétrons)
 - d. Otimização do processo de *lift off*
 - e. Calibração e otimização das taxas de deposição via *magnetron sputtering* (microscopia eletrônica de transmissão)
 - f. Calibração e otimização das taxas de deposição via evaporação térmica (microscopia eletrônica de transmissão)
 - g. Análise do impacto morfológico e estrutural da construção dos contatos via *sputtering* na qualidade do grafeno (com e sem barreira túnel) ((espectroscopia Raman, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão com amostras preparadas por feixe de íons localizados))

7. Fabricação dos *pads*
 - a. Calibração do polímero (*spin coating*, perfilômetro e NanoeSpec)
 - b. Otimização do processo de revelação (microscopia eletrônica de varredura)
 - c. Litografia por feixe de elétrons
 - d. Deposição de filmes finos via *magnetron sputtering*

8. Transferência do Grafeno (*spin coating*, microscopia ótica)
9. *Bonding* (*Wirebonder*)
 - a. Testes com *pads* de Alumínio
 - b. Testes com *pads* de Ti/Au
10. Medidas de curvas de resistência do dispositivo (Medidas I x V)

Nas subseções seguintes serão descritos detalhadamente os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

3.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

A preparação do substrato consiste em limpar lâminas de silício com direção cristalográfica (100), crescer termicamente sobre elas 90 nm de óxido de silício e medir a espessura deste.

Estes procedimentos foram realizados na Sala Limpa do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tal sala limpa possui 80 m² e é classe 2000, o que significa que sua contaminação é de até 2000 partículas maiores que 0,5 µm por pé cúbico de ar [118].

3.2.1 Limpeza das lâminas de Si

O primeiro passo para a limpeza dos substratos de Si é a retirada das contaminações orgânicas da superfície da lâmina. Tal procedimento pode ser realizado através da primeira etapa da limpeza *RCA*, padrão utilizado pela indústria de semicondutores e desenvolvido pela empresa *Radio Corporation of America* [119], ou de maneira mais simples, com o mergulho das lâminas em acetona, seguida de banho em isopropanol, sendo cada etapa realizada com assistência de ultrassom por cinco minutos.

O segundo passo é a retirada do óxido nativo, utilizando uma solução de HF e água deionizada em uma concentração de 1:10 e em temperatura ambiente, por 20 segundos. Os substratos são posteriormente lavados em água deionizada por cinco minutos [120-121]. Posteriormente, as lâminas de silício foram secas com nitrogênio gasoso e levadas ao forno para o crescimento do óxido.

3.2.2 Crescimento do SiO₂

O crescimento do SiO₂ foi realizado em atmosfera controlada de O₂ ultra puro em um forno tubular, sob pressão ambiente. Foi utilizado o processo de oxidação a seco em temperatura de 1000°C durante 2 horas, obtendo-se a espessura nominal de 90 nm, de acordo com as curvas de oxidação térmica que podem ser encontradas nas referências 120 e 121.

Após as amostras serem retiradas do forno, a espessura do óxido foi medida pelo equipamento NanoSpec, baseado em espectroscopia de reflectometria no visível. A intensidade da luz refletida depende fortemente da espessura do filme fino quando esta espessura for da ordem do comprimento de onda da luz [122].

3.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO

O grande interesse em estudar as propriedades físicas e químicas do grafeno ou de materiais associados a ele tem colocado um desafio à comunidade científica e tecnológica: produzir grafeno de boa qualidade e de preferência de grandes extensões.

Existem, atualmente, quatro maneiras de produzir grafeno:

- esfoliação mecânica, na qual é utilizada uma fita adesiva para separar as camadas da grafite de alta pureza. As amostras de grafeno obtidas por esse método são praticamente livres de defeitos e impurezas, devido à alta qualidade cristalográfica da grafite crescido naturalmente. As dimensões desse tipo de amostra situam-se entre 1 a 30 μm^2 . Após esfoliar, a fita adesiva contendo amostras de várias camadas de grafeno distribuídas em sua extensão é colocada em contato com um substrato para a colocação/adesão das mesmas nele. Em geral, o substrato consiste em silício previamente oxidado termicamente (para obtenção de espessuras de 90 ou 300 nm). A diferenciação entre monocamadas, bicamadas e demais camadas de grafeno é realizada explorando o contraste proporcionado pelo grafeno e o SiO_2 em experimentos de microscopia óptica [123]. Foi e é o método utilizado por Geim e Novoselov para seus estudos [12]. Por tratar-se do método utilizado neste trabalho, será descrito em detalhes na subseção posterior. A desvantagem reside no fato do método de obtenção das amostras ser estatístico, o que dificulta sua fabricação em alta escala e a reprodutibilidade das amostras.

- crescimento via Deposição por Vapor Químico (*Chemical Vapor Deposition - CVD*). Este método utiliza substratos metálicos catalisadores para reação com gás rico em carbono em um reator com alta temperatura. A camada de grafeno é sintetizada sobre tal substrato. O substrato metálico passa por um tratamento térmico prévio para que os grãos do metal catalisador tenham um tamanho maior, proporcionando maior uniformidade no crescimento do grafeno [124-125]. Segundo a referência 60, o metal mais utilizado é o Cu, devido ao seu baixo custo e a baixa solubilidade de C, o que o torna o material ideal para se estudar a cinética de crescimento. Após o tratamento térmico em atmosfera de Ar e H_2 , um gás carbonáceo (etileno, metano, álcool, entre outros) é injetado no sistema. O processo é realizado a uma dada temperatura 400-1000°C [60]. A molécula do gás é degradada ao reagir com a superfície do Cu, depositando átomos de C na superfície e formando a camada de grafeno. Idealmente, forma-se somente uma camada. Uma vez recoberta, a superfície do Cu não interage mais com o gás. Tal método é considerado o método mais promissor para síntese de grafeno em larga escala, dependendo da dimensão do suporte de Cu. Entretanto, a

otimização do método ainda é requerida, uma vez que a qualidade dos grafenos sintetizados ainda não se equivale à qualidade dos grafenos obtidos via esfoliação mecânica. No que diz respeito à construção de dispositivos eletrônicos e para estudo de transporte de spin, é necessária uma etapa extra no processo: a transferência do grafeno para um substrato arbitrário [29, 126, 127]. Tal etapa provoca inserções de impurezas e rugosidade no grafeno. O trabalho de A. Avsar *et al* [127] foi pioneiro em construir dispositivos para estudo de transporte de spin no grafeno CVD, porém os problemas como transferência e fronteiras de grãos persistem. Utilizando procedimentos relativamente semelhantes, tem-se usado MBE para o crescimento de grafeno [128-129]. Embora o crescimento seja monocristalino e em grandes extensões, o MBE é uma técnica não aplicável industrialmente e necessita de algumas otimizações para produção de um grafeno de qualidade.

- Sublimação de Carbetto de Silício (SiC). Tem sido considerada a técnica de alternativa para o crescimento de grafeno e de dispositivos para o estudo de transporte de spin [127]. Através do aumento da temperatura de SiC em vácuo e atmosfera inerte, é possível sublimar o Si restando o C que forma o grafeno. O produto final são várias lâminas de grafeno descorrelacionadas sobre o SiC. A estrutura de banda é igual a de uma monocamada. O grafeno produzido por esse método é epitaxial e o carbeto já é utilizado como substrato. Sendo assim, viabiliza-se o processo sem precisar fazer a transferência [130]. Além disso, o fato de o SiC ser cristalino e mais homogêneo do que o SiO₂, torna este um substrato promissor para a construção de dispositivos para o estudo da relaxação de spin no grafeno [126].

- esfoliação química é o método passível de produção em massa bastante considerável, apesar de o grafeno ser efetivamente defeituoso. A estrutura obtida é inadequada para o estudo de propriedades de transporte, uma vez que o nível de defeitos torna o valor de condutância cerca de três ordens de grandeza menor do que o grafeno esfoliado [131]. O processo é constituído de vários procedimentos químicos, utilizando reações químicas com ácidos, variação em temperatura e ultrassom. Detalhes do processo podem ser encontrados nas referências [132-134].

Apesar da contínua busca em construir folhas de grafeno cada vez maiores, ainda não se conseguiu por nenhum dos métodos folhas de grafeno com menor quantidade de impurezas e defeitos do que o grafeno produzido por esfoliação mecânica [69].

3.3.1 Método de obtenção do grafeno utilizado: Esfoliação Mecânica

Em 2004, Novoselov *et al.* [12] apresentaram uma maneira simples de produzir grafenos isolados, a esfoliação mecânica. Atualmente, essa técnica tem sido denominada como esfoliação micromecânica. Consiste em esfoliar flocos de grafite utilizando uma fita adesiva. Embora não seja um método adequado para produção em escala industrial, devido à questão de que os grafenos produzidos ocorrem ao acaso, esta apresenta a significativa vantagem da qualidade do grafeno resultante. As amostras obtidas são as mais livres de defeitos, apresentando alta cristalinidade, se comparadas às obtidas por outros métodos, sendo, por este motivo, a esfoliação mecânica muito utilizada na pesquisa em spintrônica.

A esfoliação ocorre da seguinte forma: o *flake* de grafite é posto entre dois pedaços de fita adesiva (Figura 3.1 (a) e (b)), ocorrendo, então, a esfoliação (Figura 3.1 (c)). O processo é repetido diversas vezes até a fita ficar com uma densa quantidade de material aderido a ela, inclusive com *flakes* de grafite partidos. Para a esfoliação final, coloca-se a fita em cima do substrato SiO₂/Si previamente preparado (Figura 3.1 (d)) e, com uma ferramenta plástica, pressiona-se a fita sobre o substrato, fazendo movimentos em várias direções por aproximadamente cinco minutos. Em seguida, a fita é retirada rapidamente (Figura 3.1 (e)). Ao ser retirada, pode-se ter aderidas ao substrato flocos com várias camadas de grafeno, poucas camadas, ou uma única camada: o grafeno (Figura 3.1 (f)). O próximo passo é, então, caracterizar essas quantidades de camadas através da microscopia ótica (ver seção 3.4 e Figura 3.1 (d)) e espectroscopia Raman.

Nos últimos anos, alguns experimentos foram realizados utilizando *flakes* naturais de grafite fornecidos pela empresa Nacional de Grafite³ como, por exemplo, nas referências 58, 75 e 136. O motivo pelo qual tal material é utilizado é porque ele possui domínios maiores do que o HOPG, possibilitando, durante a esfoliação, a provável obtenção de grafenos maiores (acima de 1µm de comprimento) [58]. O atual trabalho utiliza grafite cedido pela empresa Nacional de Grafite, em forma de *flakes* de aproximadamente 1,7 mm ou 3 mm. A fita utilizada para a esfoliação foi a *Nitto Tape SWT-10+* da *Semiconductor Equipment Corporation*, USA, por ser observado, em estudos prévios, uma maior qualidade nas esfoliações, uma vez que a fita apresenta menor quantidade de cola [58,75].

³ <http://200.169.251.3/grafite/default.htm>

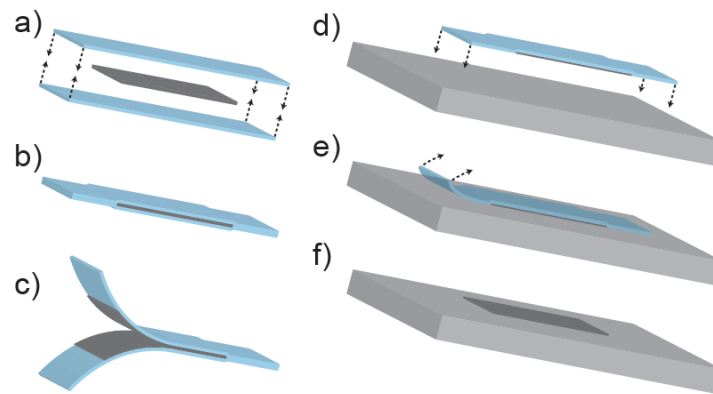


Figura 3. 1 - Esquema representativo da esfoliação micromecânica. (a) O grafite natural é posto entre duas fitas e (b) é pressionado entre elas. (c) esfoliação propriamente dita. (d) A fita com os pedaços de grafite é colocada sobre um substrato de SiO_2/Si . (e) a fita é retirada do substrato. (f) restam no substrato: várias camadas de grafeno, poucas camadas de grafeno ou, grafeno (Figura retirada da referência [135]).

3.4 MICROSCOPIA ÓTICA

O grafeno, quando colocado sobre um filme fino de material com maior índice de refração, pode ser visualizado através de um fraco contraste oriundo de uma leve alteração no processo de interferência da luz refletida e refratada por ele e pelo substrato. Tal fenômeno possibilita a diferenciação de contraste entre regiões com uma e mais camadas de grafeno [123] e é utilizado experimentalmente desde 2004 [12]. Embora uma monocamada de grafeno absorva aproximadamente 2,3% da luz incidente, o contraste óptico do grafeno pode ser acentuado através da escolha correta da espessura e do substrato iluminado [58]. Um material sobre o qual o grafeno pode ser depositado para que tal efeito ocorra é SiO_2 , em certas espessuras [123]. A espessura de SiO_2 mais utilizada consiste em 300 nm, sendo que apenas 5% de diferença nessa espessura já proporciona uma queda no contraste [42]. A origem do contraste é discutida por Blake *et al* [123], sendo explicada utilizando a Lei de Fresnel, na qual a luz proveniente do ar passa por três camadas, ar/grafeno/ SiO_2 com índices de refração distintos, descrevendo assim o comportamento do contraste em função do comprimento de onda da luz. Através desse modelo, obtiveram-se dados que facilitam a visualização do grafeno, utilizando o microscópio óptico, com utilização de filtros e mesmo sem eles. Sem filtros, a espessura mais adequada de SiO_2 é 90 e 280 nm, sendo a primeira a que apresenta

maior contraste. Por essa razão, neste trabalho, o grafeno foi esfoliado e depositado sobre SiO_2 crescido termicamente com 90 nm de espessura (procedimento descrito na seção 3.1). Os cálculos detalhados sobre o contraste do grafeno sobre o SiO_2 foram realizados por Blake *et al* [124].

Após a esfoliação, as amostras foram analisadas cuidadosamente em sua maioria no microscópio óptico Olympus BX51 com uma câmera Canon EOS Rebel T1i (500D) acoplada, localizado no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, permitindo um aumento da amostra de até 1000 vezes.

O contraste e coloração das diversas regiões com uma ou mais camadas de grafeno foi calibrado via Espectroscopia Raman (que será descrito na próxima subseção). Os contrastes de monocamadas, bicamadas ou maiores podem ser visualizados na Figura 3.2, que é uma imagem obtida por microscopia óptica de grafenos esfoliados sobre SiO_2 (90 nm).

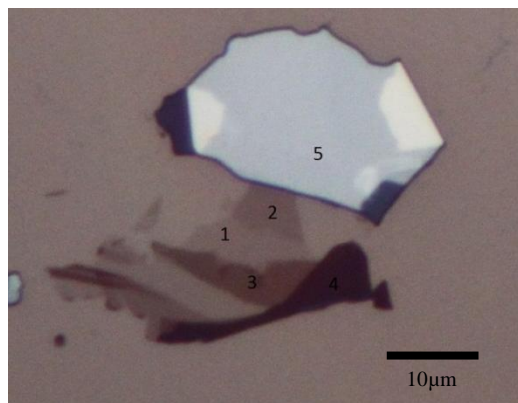


Figura 3. 2 - Imagem obtida por microscopia óptica, apresentando diferentes contrastes entre diferentes camadas de grafeno. O número 1 é equivalente a monocamada, o 2 a bicamada, o 3 a tricamada, o 4 a mais de três camadas e o 5 é um pedaço de grafite.

Para algumas amostras de grafeno em diferentes etapas da construção dos dispositivos foram utilizados outros dois microscópios ópticos. O primeiro é um equipamento igual ao citado acima porém possui um aumento de até 400 vezes e está localizado na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O segundo é um microscópio Zeiss Axio Scope.A1 com uma câmera Axioncam MRC acoplada, localizado no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Este microscópio permite um aumento de até 1.500 vezes.

3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A microscopia óptica por si só não é suficiente para a caracterização das camadas de grafeno, até porque se necessita de uma calibração prévia dos contrastes que caracterizam o diferente número de camadas. Faz-se necessária, então, uma técnica de caracterização estrutural, sendo a técnica mais adequada a espectroscopia Raman. Tal técnica é largamente utilizada na investigação da microestrutura de sítios de carbonos com hibridização sp^2 , utilizando radiação monocromática na região do visível [43].

Dependendo da energia da luz que é incidida sobre uma molécula, estas interagem absorvendo ou espalhando a mesma. Se o espalhamento for elástico, isto é, a energia da luz espalhada for a mesma da luz incidente, ocorre o espalhamento Rayleigh. Se o espalhamento for inelástico, isto é, o fóton que incide perde ou ganha energia do material, ocorre o espalhamento Raman, relacionado com a criação ou destruição de um fônon (propriedades vibracionais do material); a frequência Raman pode então ser relacionada com os modos de vibração elementares de um dado material. O espalhamento Raman ocorre através da excitação e posterior relaxamento de um estado eletrônico virtual, apresentando um estado final com excitação vibracional (Stokes) e, portanto, remissão do fóton com menor energia ou um estado final com relaxamento de um estado vibracional (anti-stokes) e, conseqüentemente, a remissão do fóton com maior energia.

A teoria clássica [58, 60, 137-139], na qual o espalhamento Raman é tratado, leva em conta a variação da polarização da molécula com a ocorrência de um pequeno deslocamento da coordenada normal do sistema estudado, isto é, a polarizabilidade da molécula muda quando esta vibra. Na teoria quântica [60, 137], diferentemente da teoria clássica, considera-se que a probabilidade de perda ou ganho de energia não são igualmente prováveis. O formalismo leva em conta um processo de terceira ordem de perturbação onde o fônon pode ser criado ou destruído pelo espalhamento dos fótons.

3.5.1 O espectro Raman do grafeno

Como dito acima, os modos vibracionais são características de cada material. Esta subseção tratará dos modos vibracionais do grafeno. O grafeno possui dois átomos por célula unitária e três graus de liberdade. A dispersão possui seis ramos, três acústicos e três ópticos, tal como mostrados na Figura 3.3, onde a seguinte notação é utilizada: T significa transversal,

L longitudinal, *i* significa no plano, *o* fora do plano e *A* acústico e *O* óptico. O cálculo de bandas para o grafeno pode ser encontrado no livro de G.R. FOWLES [140].

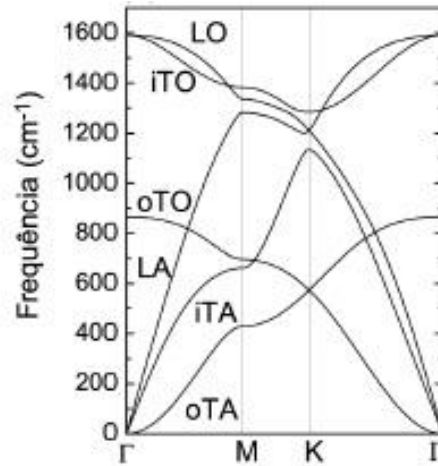


Figura 3. 3 - Esquema de bandas do grafeno com a seguinte notação: T significa transversal, L longitudinal, i significa no plano, o fora do plano e A acústico e O ótico [60].

O primeiro trabalho utilizando espectroscopia Raman em grafeno é datado de 2006, quando foi mostrado que tal técnica era uma ferramenta adequada para a determinação do número de camadas do grafeno (de 1 a 5 camadas) [141-143]. Antes desta data, eram usadas combinações das técnicas de microscopia óptica, eletrônica de varredura e força atômica para a determinação da quantidade de camadas [78]. Após esses, muitos trabalhos seguiram mostrando a capacidade de estabelecer o grau de desordem do grafeno, a quantidade de dopagem, entre outros. Uma descrição detalhada de todas as funções que a espectroscopia Raman possui na análise do grafeno pode ser encontrada no trabalho de L. Malard [58].

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada como uma técnica de análise estrutural na qual, através do formato do espectro, pode-se determinar a quantidade de camadas de grafeno esfoliado e a existência de defeitos antes e após as deposições. A Figura 3.4 mostra o espectro Raman característico do grafeno. As bandas mais intensas são as G e 2D (também conhecida como G'), que ficam a 1582 e 2700 cm^{-1} , respectivamente. As bandas D e D' são características em grafenos com defeitos, considerando as bordas como tal, sendo os valores: 1350 e 1620 cm^{-1} , respectivamente [60].

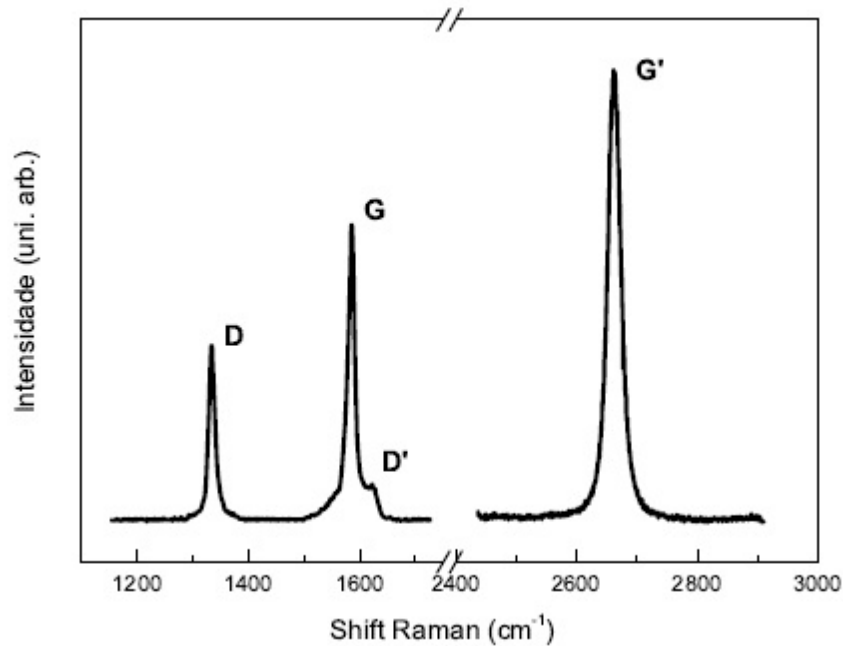


Figura 3. 4 – Espectro Raman do grafeno, mostrando suas bandas [61].

3.5.1.1 Origem da banda G

A banda G do grafeno, ocorre devido a fônons duplamente degenerados (iTO e LO) no ponto Γ da Figura 3.3. É proveniente do espalhamento de primeira ordem e está presente em todos os espectros Raman de materiais de C com hibridização sp^2 .

3.5.1.2 Origem da Banda D e 2D

Assim como a D e a D' a 2D é proveniente do espalhamento Raman de segunda ordem. Tendo sua origem em:

2D – espalhamento de dois fônons iTO na vizinhança do ponto K.

D e D' – espalhamento de um fônons iTO e um defeito.

As bandas D e G possuem um comportamento dispersivo, isto é, sua frequência no espectro Raman muda como função da energia do laser incidente: uma dupla ressonância, que é quando um elétron com número de onda \mathbf{k} é absorvido e é espalhado inelasticamente por um fônons, após a energia do ponto ser absorvida o espalhamento eletrônico volta ao estado \mathbf{k} e emite um fônons por recombinar com o buraco. No caso da banda D os dois processos de espalhamento consistem em um espalhamento elástico por defeito no cristal e um

espalhamento inelástico por absorção ou emissão de um fônon. No caso da 2D, ambos processos são inelásticos e envolvem dois fônons (dupla ressonância e a condição para dupla ressonância: existência de singularidades na densidade de estados dos fônons). Este mecanismo de dupla ressonância é chamado de inter-vale porque o espalhamento ocorre para um cone com outro ponto de Dirac equivalente. E o mecanismo da banda D é um processo dentro de um mesmo cone de Dirac, para um ponto equivalente [58].

A banda 2D é a principal ferramenta para identificar se o grafeno tem uma ou mais camadas atômicas, pois o formato da banda muda com diferentes números de camadas sobrepostas. Em cada camada, os centros de vacância dos hexágonos tem átomos de C em cantos hexagonais das camadas de grafeno. Neste caso, é possível relacionar o espalhamento de segunda ordem, pois como já foi mencionado, o pico 2D origina-se da dupla ressonância e relaciona elétrons e fônons na relação de dispersão. Para monocamadas, o formato é de uma lorentziana. Para mais camadas, o formato vai modificando, pois diferentes contribuições serão somadas, uma vez que os fônons sentem uma interação intra-camada. A Figura 3.5 mostra essa diferença para excitações de 514 e 633 nm [142] e a Figura 3.6 mostra o espectro Raman do grafeno em função do número de camadas [60]. Neste trabalho, foi utilizado o laser de excitação com 514 nm (posteriormente 532 nm), portanto as Figuras 3.5 (a) e 3.6 foram utilizadas para comparação com as medidas experimentais obtidas neste trabalho.

O equipamento utilizado para medidas de espectroscopia Raman foi um *Renishaw in Via Spectrometer System*, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos na Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Utiliza-se um laser opticamente desviado até um microscópio confocal, incidindo na superfície da amostra como uma elipse com aproximadamente 1 a 2 μm de diâmetro e 1 μm de altura, sendo o feixe espalhado coletado e levado a um monocromador com refrigerador que usa efeito Peltier e é equipado com grade holográfica de 1800 linhas/mm. A aquisição dos dados foi feita com detector *CCD (Charge-Coupled Device) Array Detector* (1024 x 256 pixels) com tempos de aquisição de 10 segundos. O alcance do detector é de 200 a 1100 nm.

O laser inicialmente utilizado foi de Ar de 50 mW resfriado a ar. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 514 nm. Posteriormente, por razões técnicas, o laser foi trocado por um de 532 nm (verde), um laser de diodo. Em se tratando das semelhanças do espectro do grafeno coletados pelos dois lasers, sabe-se que são bastante similares [144]. Mesmo assim, mediu-se a mesma amostra com os dois lasers, confirmando a total similaridade, espectros apresentados no Capítulo 4.

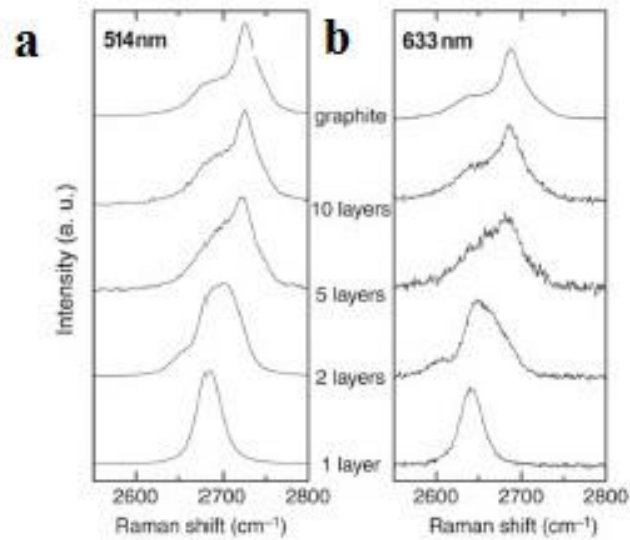


Figura 3. 5 – Banda 2D do grafeno em amostras com diferentes camadas, para os comprimentos de onda de excitação mais utilizados em pesquisas acadêmicas, 514 nm (a) e 633 (b) [60, 142].

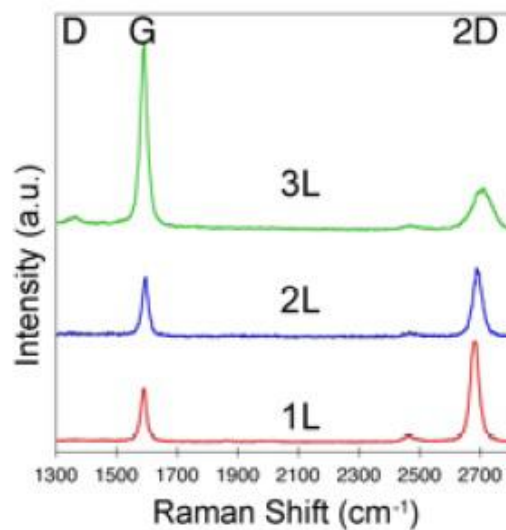


Figura 3. 6 - Evolução dos espectros Raman com acréscimo do número de camadas em grafeno [60].

3.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Microscopia de Força Atômica (AFM) é um tipo de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) que mede propriedades locais como topografia, fricção e magnetismo [145], entre outras. O AFM pode ser operado basicamente em dois modos: o estático e o dinâmico

[146,147]. No modo estático, aplica-se uma força visando a maior interação da ponta com a superfície da amostra. Neste caso, trabalha-se no regime de forças repulsivas, Coulombianas, possibilitando imagens de alta-resolução. Entretanto, dependendo da amostra e ponta utilizada, danos na superfície podem ser observados. No regime dinâmico, a ponteira (sonda) vibra em uma frequência definida, contendo amplitude livre e fase determinadas. Duas modalidades de operação são descritas. Na modalidade não-contato, a ponta situa-se afastada da superfície da amostra por alguns nanômetros. Neste caso, a interação se dá através de forças atrativas Van der Waals. Pequenas variações no gradiente dessas forças podem ser sentidas pela ponta, alterando a frequência de vibração. O modo não-contato só funciona bem em ambiente com ultra-alto vácuo, uma vez que, em condições normais, uma leve camada de umidade na superfície da amostra já é suficiente para mascarar as variações no gradiente das forças atrativas da amostra. Finalmente, o outro modo de operação em regime dinâmico é conhecido como modo intermitente ou *tapping*. Neste modo, a amplitude livre de oscilação da ponteira é alta, fazendo com que a ponta fique em contato com a superfície da amostra de forma intermitente. Com isso, consegue-se alta resolução, sem danificar a amostra. Este modo de operação foi o escolhido para as análises de AFM apresentadas neste trabalho.

O microscópio utilizado foi um Multimode VIII da Bruker, localizado no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS. O modo de operação foi o Contato Intermitente (*Tapping*), com três objetivos: i) analisar a quantidade de camadas de grafeno existentes e sua qualidade; ii) estudar a rugosidade do grafeno, com e sem as barreiras túnel de diferentes espessuras depositada sobre este; iii) analisar a qualidade de alguns contatos construídos via litografia por feixe de elétrons e *magnetron sputtering*. As ponteiros utilizadas foram fabricadas pela Bruker e são constituídas de silício com constantes de força variadas (entre 5-200 N/m).

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em varrer a amostra utilizando um feixe de elétrons. Através de lentes eletromagnéticas e aberturas, este feixe é direcionado para que convirja em um ponto na superfície da amostra. A interação dos elétrons do feixe, com os elétrons e núcleos dos átomos que compõem a amostra, gera emissão de elétrons secundários ou retroespalhados, fornecendo informações que formarão a imagem. Os elétrons secundários fornecem as informações de topografia e condutividade e os elétrons retroespalhados a informação de número atômico.

O feixe de elétrons é fornecido por um canhão. Existem dois tipos de canhões de elétrons, o primeiro é uma fonte termiônica, onde um filamento de tungstênio (W) ou hexaboreto de lântano (LaB_6) é utilizado. No segundo tipo, a emissão ocorre por efeito de campo (*Field Emission Gun* – FEG), os elétrons são extraídos por um campo elétrico intenso de uma ponta muito fina de cristal de tungstênio, oferecendo brilho 1000 vezes maior que o canhão de W [148].

A visualização do grafeno no SiO_2 é realizada via detecção de elétrons secundários, pois a diferenciação do grafeno com o substrato é realizada pela diferença de condutividade. O contraste pode fornecer a quantidade de camadas, porém esse procedimento não é tão simples como em microscopia ótica e, também, causa danos e sujeira à amostra.

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para análise da qualidade de alguns grafenos e na otimização dos processos para construção de contatos. Tal técnica é imprescindível e precisa ser dominada para a utilização correta da litografia por feixe de elétrons, tal como será apresentada na seção seguinte.

Foram utilizados três microscópios eletrônicos de varredura durante a realização deste trabalho: i) EVO MA10 da Carl Zeiss, com filamento de W, localizado no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS; ii) Auriga da Carl Zeiss, com filamento FEG e FIB, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS iii) *equipamento e-Line* da Zeiss/Raith, localizado no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (LABNANO/ CBPF), também com canhão FEG.

3.8 FABRICAÇÃO DOS CONTATOS

Após obter-se o grafeno caracterizado, algumas amostras foram separadas para a fabricação do dispositivo, através de técnicas de litografia por feixe de elétrons. Outros grafenos foram separados para serem transferidos para cima de contatos metálicos construídos diretamente sobre o SiO_2 . Os procedimentos experimentais serão descritos nesta seção.

3.8.2 Litografia por Feixe de Elétrons

Os processos de litografia consistem em transferir um padrão para uma superfície. Existem diferentes maneiras de se realizar essa transferência. No caso da litografia ótica, por exemplo, um polímero é sensibilizado por luz ultravioleta, através de uma máscara com padrão pré-determinado. Existem processos de litografia com escrita direta, sem a necessidade

do uso de máscaras para a transferência do padrão. Pode-se utilizar, por exemplo, feixe de elétrons, íons ou laser. Neste caso, o feixe é focalizado sobre um polímero sensível e o padrão é obtido através da deflexão do feixe ou através do movimento da amostra. Durante este trabalho, apenas a litografia por feixe de elétrons foi utilizada, tanto para a construção dos contatos elétricos sob e sobre o grafeno, quanto na construção dos *pads*.

Os processos de litografia são classificados em positivos e negativos [121]. Neste trabalho, foi realizada a litografia positiva, na qual as regiões expostas ao feixe de elétrons se tornam facilmente solúveis. Neste caso, o feixe de elétrons quebrará as longas cadeias poliméricas do resiste, diminuindo o peso molecular na região exposta. Tal região torna-se, então, solúvel ao revelador químico utilizado. No atual trabalho, utilizou-se o polímero *Polymethyl methacrylate* (PMMA) 950k u.m.a em solução, dissolvido em Anisol. Este polímero é largamente utilizado em processos de litografia por elétrons [44, 93]. A utilização de cadeias de alto peso molecular facilita o contraste na revelação. Por outro lado, longas cadeias limitam a resolução de estrutura. Para o padrão utilizado neste trabalho, PMMA de 950k u.m.a, a resolução máxima atinge dimensões da ordem de 10 nm, suficiente para os padrões de dispositivo pretendidos. Neste trabalho, também foram utilizados copolímero PMMA-MMA (33%), visando os processos de *undercut* via dupla camada.

As etapas do processo de litografia por feixe de elétrons estão apresentadas de forma didática na Figura 3.7. Inicialmente, deposita-se um filme fino de PMMA via *spin-coating* [149]. A solução utilizada foi de 2 e 3% de PMMA em Anisol, otimizada respectivamente para a obtenção de filmes de 100 e 240 nm, em rotação de 4500 rpm por 45 segundos. Devido a dificuldade na construção de contatos de Co (30 nm de espessura) com menos de 150 nm de largura utilizando PMMA e deposição por *magnetron sputtering* (que possivelmente foi responsável por deposição lateral, prejudicando o *lift off*), começou-se a utilizar uma dupla camada polimérica. A primeira de PMMA com 100 ou 240 nm da mesma maneira que foi descrito acima. A segunda é uma solução de copolímero de PMMA e MMA (33%) de 240 nm, com rotação de 4000 rpm durante 50 s. O objetivo da deposição de dupla camada é obter-se um *undercut* que conseqüentemente protegeria contra a deposição lateral.

O feixe de elétrons é fornecido por um Microscópio Eletrônico de Varredura - FEG, atingindo resolução de 1 nm a 30 keV. O processo de escrita é normalmente realizado através da deflexão do feixe de elétrons, expondo um padrão previamente estabelecido, sendo controlado via computador. O posicionamento e alinhamento da amostra pode ser estabelecido através de um sistema piezoelétrico (como em microscópios comuns) ou, de forma mais precisa, através de interferometria com lasers, atingindo precisão nanométrica. A

precisão de alinhamento, crucial para expor a região desejada, depende de referenciais previamente determinadas, tais como cruces de alinhamentos. No caso da confecção de contatos em grafenos, uma precisão submicrométrica de alinhamento é fundamental. Esta etapa torna a parte experimental trabalhosa. Após a sensibilização (Etapa 2 apresentada na Figura 3.7), o polímero é revelado em uma solução química (Etapa 3). A resolução é limitada por diferentes fatores, tais como focalização do feixe de elétrons, tempo de exposição, espessura do polímero, dimensão das cadeias poliméricas, solução e tempo de revelação, atingindo valores típicos de 10 nm [44, 93, 121]. Existem também, algumas variáveis a serem consideradas como densidade do padrão, fator de preenchimento e a resolução final desejada, este último determina o diâmetro do feixe que é de duas a cinco vezes menor do que o mínimo tamanho característico [150].

Após a revelação, é realizada a deposição dos filmes finos (Etapa 4 apresentada na Figura 3.7) (processo que será descrito na subseção seguinte), e em seguida, o *lift off* (Etapa 5).

Com relação às etapas de alinhamento, necessita-se estabelecer coordenadas globais da amostra e, posteriormente, coordenadas locais através de cruces de alinhamento previamente fabricadas. Através desta base de referência, as coordenadas do grafeno são determinadas e utilizadas, posteriormente, na etapa de exposição do polímero. As cruces de alinhamento deste trabalho foram confeccionadas via deposição de Au (25nm)/Ti (5nm).

A confecção dos *pads* também foi realizada por litografia de feixe de elétrons, o PMMA nesse caso, foi de 800 nm e a deposição foi Au (300nm)/Ti(15nm).

Os processos de exposição foram realizados no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (LABNANO/CBPF), em um sistema *e-Line* da Raith, consistindo de um microscópio de varredura FEG da ZEISS e um sistema avançado de controle de feixe e posicionamento de amostra via interferometria. Os padrões a serem expostos foram confeccionados sob medida, através de software dedicado. A dose padrão de exposição utilizada foi de $290 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ em um feixe de 20 keV. A revelação do PMMA foi realizada com uma solução de água e álcool isopropílico, numa proporção de 3:7 por 50 segundos. Processos de litografia por dupla camada também foram realizados, visando a formação de *undercut*. Neste caso, foram utilizadas amostras de dupla camada PMMA/PMMA-MMA(33%). Os processos de *lift-off* foram realizados com acetona a temperatura ambiente, assistido por banho ultrassônico na parte final do *lift off*.

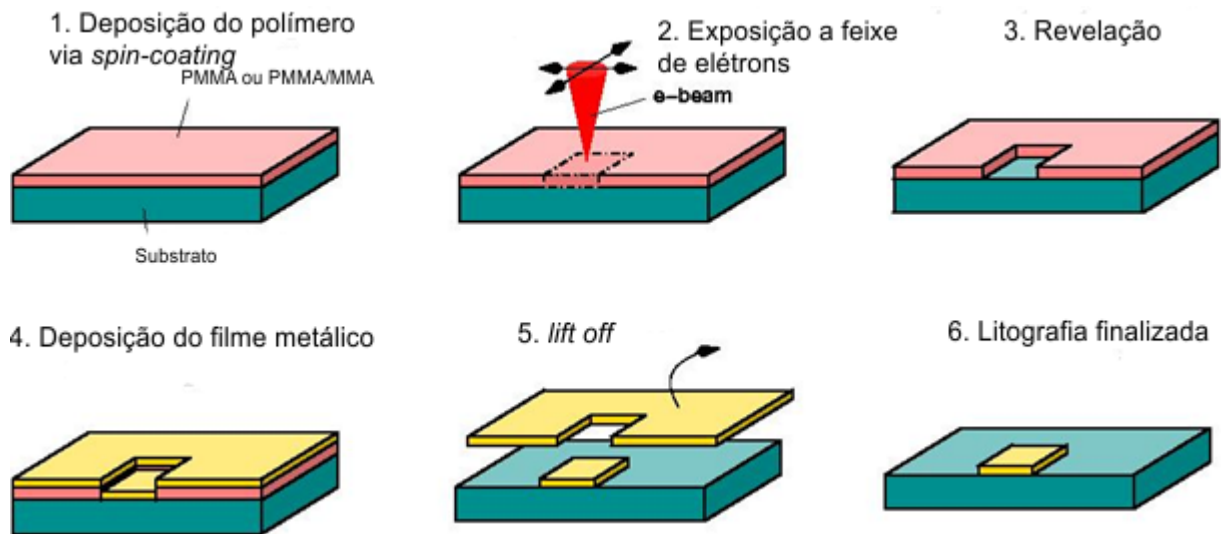


Figura 3. 7 – Processo de litografia por feixe de elétrons: 1. Deposição do polímero via *spin-coating*. 2. A amostra é exposta ao feixe de elétrons. 3. Revelação, a parte do polímero que foi sensibilizada pelo feixe de elétrons é retirada. 4. Um metal é depositado na superfície da amostra. 5. *Lift off*, o polímero é removido e com ele também é removido o filme fino remanescente. 6. A litografia finalizada [151].

A deposição dos polímeros via *spin coating*, a medida de sua espessura (NanoSpec e perfilometria com Dektak) e os processos de revelação e *lift off* foram realizados na Sala Limpa do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS. O processo de soldagem via *wire bonding* foi realizado no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (LABNANO/ CBPF).

Após as calibrações, os testes e as otimizações do processo pode-se resumir o passo de fabricação dos contatos sobre o grafeno da seguinte maneira:

1. Os grafenos são escolhidos e sua localização determinada.
2. As coordenadas para a fabricação das cruzes de alinhamento são determinadas a partir de coordenadas globais da amostra.
3. As amostras são retiradas do microscópio e a camada de PMMA depositada via *spin coating*
4. As amostras voltam ao microscópio para a sensibilização do feixe de elétrons para a fabricação das cruzes de alinhamento.
5. É realizada a revelação do polímero, a deposição de Ti/Au e o *lift off*.
6. Realiza-se inspeção via microscopia óptica.

7. A amostra volta ao microscópio para que as coordenadas dos grafenos com relação as cruces de alinhamento sejam marcadas.
8. A dupla ou monocamada polimérica é depositada.
9. A amostra volta ao microscópio para ser sensibilizada após os contatos terem sido desenhados via *software*.
10. É realizada a revelação do polímero, a deposição de Co e o *lift off*.
11. Realiza-se inspeção via microscopia óptica.
12. O PMMA de 800 nm é depositado na amostra
13. O passo 7 é repetido, desta vez, para a construção dos *pads*.
14. O passo 5 é repetido.

3.8.3 Deposição dos filmes finos metálicos

Os contatos elétricos, essenciais para a construção dos dispositivos necessitam ser de filmes finos metálicos. Para a deposição destes, neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de *magnetron sputtering* e MBE, técnicas que serão descritas a seguir.

3.8.3.1 Magnetron Sputtering

A técnica de deposição por desbaste iônico consiste, em geral, na utilização de um plasma de Ar, acelerado contra um alvo do material a ser depositado. As colisões dos íons de Ar no alvo criam uma pluma de átomos, arrancados do alvo, com uma dada energia. Estas espécies atômicas são depositadas em um substrato, previamente localizado dentro da câmara de vácuo. A deposição é considerada energética. Os átomos ejetados possuem energias típicas entre 10 e 100 eV [147, 152]. Maiores detalhes sobre a técnica podem ser encontrados nas referências 147, 152, 153 e 154.

O sistema de deposição utilizado é do tipo desbaste iônico magnético (DC) (*magnetron sputtering*), pertencente ao Laboratório de Magnetismo da UFRGS (LAM). O equipamento foi integralmente desenvolvido no laboratório e alcança pressões de base na ordem de 10^{-8} Torr. Maiores informações sobre o equipamento podem ser encontradas na referência 147.

Calibrações foram necessárias para a utilização desta técnica. Multicamadas foram construídas com o objetivo de obter uma taxa de calibração precisa. Análises quanto às interfaces entre o Co e Au, entre o Al e Co e entre o Ti e o Au foram realizadas via TEM.

Também foram realizadas técnicas de análise utilizando feixes de íons para a determinação da rugosidade e espessura.

Na construção dos dispositivos, o *magnetron sputtering* foi utilizado para a deposição das cruzes de alinhamento: Ti(5nm)/Au(40nm), dos *pads*: Ti (15nm)/Au(300nm) e para os contatos ferromagnéticos sobre o grafeno: Co(30nm)/Au(3nm), esta última camada servia para proteger contra oxidação mas não foi utilizada em todos os dispositivos. Também foram construídos contatos elétricos de Ti(5nm)/Au(25nm) para o estudo da barreira túnel.

3.8.3.2 Evaporação Térmica

O processo de evaporação térmica consiste na evaporação física de um dado material em baixa pressão, em geral alto vácuo. As desvantagens da técnica residem no fato de não se poder controlar a composição de ligas, assim como depender das temperaturas de fusão e valores de pressão de vapor de cada material. Nem todo o material torna-se possível ser evaporado em condições acessíveis à técnica [93, 155]. Entretanto, pode-se citar duas vantagens da técnica: a direcionalidade do fluxo de partículas e o caráter não-energético da deposição. Neste caso, deposições em grafeno não resultam em danos relevantes, diferentemente do que acontece para deposições com *magnetron sputtering*. Por outro lado, problemas de aderência são frequentes, uma vez que as espécies são depositadas de forma mais “suave”, isto é, pouco energética, sobre o substrato. Quanto à questão de direcionalidade da deposição, este caráter é indicado para processos de litografia, minimizando as deposições laterais. O equipamento de evaporação térmica utilizado encontra-se na Sala Limpa do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS. É um equipamento totalmente construído no Laboratório e alcança pressões na ordem de 10^{-7} Torr. Foram depositados neste equipamento, todos os filmes de Al para barreira túnel, testes e calibrações.

3.8.3.2 Epitaxia de feixe molecular (MBE)

Consiste em um sistema onde é possível realizar uma evaporação altamente controlada, com baixas taxas e em ultra alto vácuo (aproximadamente 10^{-10} torr). O procedimento é parecido com evaporação térmica por canhão de elétrons, mas com uma célula de Knudsen, que limita e direciona o fluxo a ser depositado [154].

Um dos dispositivo teve os contatos de Co construídos sobre o grafeno, depositado no equipamento da marca Balzers do Laboratório de Física Aplicada do Centro Nacional de Tecnologia Nuclear, em Belo Horizonte, Minas Gerais.

3.9 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Para que uma amostra seja analisada por TEM, esta deve ser transparente ao feixe de elétrons, portanto deve ser preparada de forma adequada. Os dispositivos a base de grafeno construídos durante o desenvolvimento deste trabalho foram preparados para Microscopia Eletrônica de Transmissão com a utilização da ferramenta de Feixe de Íons Focalizados (*Focused Ion Beam* – FIB), visando analisar regiões específicas contendo as camadas de grafeno e as camadas de barreira túnel e contatos ferromagnéticos. Neste sentido, a técnica de FIB foi essencial para a execução de cortes em regiões pré-determinadas.

FIBs são compostos de dois feixes, um feixe de elétrons e um feixe de íons. O feixe de elétrons é basicamente utilizado na aquisição de imagens e no auxílio na deposição de camadas de proteção via degradação de organometálico, por exemplo, deposição de camadas de platina. O feixe de íons possui, em geral, três funções: imageamento, desbaste localizado de materiais e também auxílio na deposição de camadas espessas de materiais, a partir da degradação de organometálicos. O íon mais utilizado para a formação do feixe é o Gálio, sendo originado de uma fonte de íons metálicos no estado líquido (*Liquid metal Ion Source* - LMIS), que consiste em uma ponta muito fina de tungstênio revestida com gálio no estado líquido [148]. Para preparação das amostras, lamelas, existe um procedimento padrão, como listado a seguir [adaptado da referência 156]:

- 1- Encontrar e focalizar a região de interesse (via feixe de elétrons), isto é, a parte da amostra que será cortada para ser analisada. É um passo onde, o domínio da técnica de microscopia Eletrônica de Varredura é essencial.
- 2- Deposição da platina via Sistema de Injeção de Gás (*Gas Injection System* – GIS), que introduz um fluxo controlado de gás organometálico diretamente sobre uma amostra; o gás ao interagir com os elétrons ou íons sofre degradação, resultando na deposição da platina em estado sólido na região de interesse. O filme de platina deve ter aproximadamente as seguintes dimensões: comprimento de 15 μm , largura de 2 μm e espessura de 0,3 a 1 μm . Este filme protege a superfície da

amostra, durante o desbaste (a espessura pode ser controlada pelo tempo de deposição).

- 3- Fazer o corte, utilizando o canhão de gálio em aproximadamente em diferentes tensões; momento em que iniciará a formação de uma lamela na amostra.
- 4- Levanta-se a lamela usando um micromanipulador e a leva-se para um grid de microscopia onde é soldada com platina.
- 5- Execução do polimento fino da lamela, utilizando baixa energia dos íons de gálio, 1-5 kV.

As amostras analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão foram preparadas utilizando um FIB - FEI Helios, do Laboratório de Microscopia da Divisão de Materiais do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

Como foi comentada na subseção anterior, algumas amostras de multicamadas foram preparadas com o intuito de calibrar os sistemas de deposições utilizados, bem como de analisar a rugosidade e qualidade das interfaces. Nestes casos, métodos convencionais de preparação de amostra para TEM foram executados. Essas amostras foram preparadas pelo método *Cross-section*. As amostras passaram por etapas de colagem, serragem, polimento e afinamento em politrizes. Alguns desbastes são realizados em equipamentos adequados, sendo o desbaste mais fino realizado através de um bombardeamento de íons de argônio [157]. Tais amostras foram preparadas na Sala de preparação de amostras no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

3.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão fornece importantes informações quanto à estrutura, forma, defeitos e composição de um material. A técnica utiliza a interação de um feixe de elétrons com o material analisado, gerando uma onda de elétrons espalhados, que formará uma imagem com contrastes específicos. A análise dessa interação através da imagem real ou da imagem recíproca (padrão de difração) pode fornecer informações detalhadas da estrutura à nível atômico da amostra. Associado às técnicas de imagem, experimentos de espectroscopia podem ser realizados, tais como Espectroscopia por Dispersão de Raios-X (EDX) e Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS), fornecendo informações quanto à composição química elementar da amostra, bem como quanto à natureza das ligações químicas dos constituintes da amostra.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o microscópio FEI – Titan 80/300, equipado com corretor de aberração esférica, detector para EDX e EELS, bem como detector anular de alto ângulo (HAADF - *High Angular Anular Dark Field*) para imageamento via microscopia eletrônica de transmissão em varredura (STEM). O referido microscópio está situado Laboratório de Microscopia da Divisão de Materiais do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

No caso de TEM convencional, o feixe atravessa a amostra e para tal, deve estar relativamente paralelo. Para que o feixe se torne mais paralelo e coerente, existem aberturas e lentes eletromagnéticas com funções específicas na coluna. A primeira abertura, localizada próximo ao canhão, tem a função de tornar o feixe mais coerente, limitando-o fisicamente. As lentes condensadoras ficam logo acima da amostra e são utilizadas para aumentar ou diminuir a convergência do feixe. A amostra fica próxima às lentes objetivas. Quando o feixe atravessa a amostra, ocorre uma mudança na trajetória dos elétrons através da interação que os elétrons do feixe sofrem com os átomos da amostra. A formação da primeira imagem ocorre quando os elétrons que atravessam a amostra são coletados e focalizados por uma lente objetiva. A imagem é então ampliada e projetada por lentes intermediárias e projetoras, sendo capturada por uma câmera CCD [148, 157].

Como o feixe de elétrons se comporta como onda, o feixe final é uma onda de intensidade modulada dando origem a uma imagem podendo apresentar basicamente três tipos de contrastes: massa-espessura, difração e fase [157].

Um modo utilizado neste trabalho foi o TEM em modo varredura (*Scanning Transmission Electron Microscopy* - STEM). Neste modo, um feixe focalizado no menor diâmetro possível, varre a amostra. O feixe transmitido dos elétrons espalhados através de um alto ângulo é detectado por um detector anular HAADF. Neste caso, os feixes que não são espalhados não são detectados, fazendo com que a imagem tenha um contraste reverso em relação às imagens de TEM convencionais. O espalhamento em alto ângulo é resultado da interação Coulombiana, tornando a técnica de STEM bastante sensível ao número atômico dos constituintes da amostras, proporcionando um contraste tipo-Z. Um dos recursos disponível no modo STEM é a análise localizada via técnicas de EDX e EELS. Sendo assim, é possível realizar experimentos de perfil químico ou mesmo mapa químico de regiões selecionadas da amostra.

3.11 MEDIDAS DE TRANSPORTE ELÉTRICO

As medidas de transporte elétrico foram realizadas utilizando-se curvas $I \times V$ com o objetivo de testar o dispositivo quanto a qualidade dos contatos e da barreira túnel. A medida consiste basicamente em aplicar uma diferença de potencial e medir a resposta do dispositivo em corrente. O equipamento utilizado consiste em um *Probe Station* do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS. A Figura 3.8 representa o circuito da medida. O sistema possui, entre outras detalhes, um sistema de posicionamento, com microscópio ótico e ponteiros de medidas que tocam os *pads* da amostra. A amostra fica apoiada sobre uma base metálica, a qual está em contato ôhmico com as costas da lâmina. É realizada uma varredura de tensão DC, da ponta para a base e a corrente que passa pelo circuito é medida. Esse processo é controlado pelo Analisador de Parâmetros Semicondutores HP4155A [158].

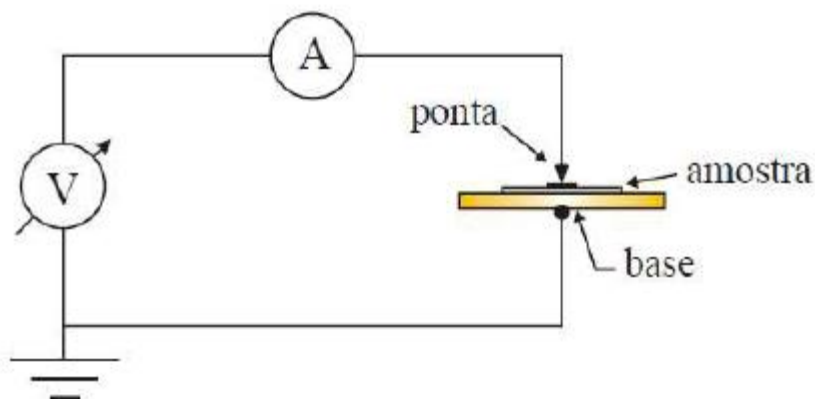


Figura 3. 8 – Circuito para medidas $I \times V$ [158].

3.12 TRANSFERÊNCIA DO GRAFENO

A transferência do grafeno foi realizada baseada no método descrito na referência 159, que é adaptado de um método para transferência de nanotubos de carbono. O processo consiste em (após a caracterização da amostra por microscopia ótica, microscopia Raman e eventualmente alguma outra técnica que se faça necessária) depositar uma camada de PMMA na superfície do grafeno de forma uniforme, via *spin coating*. O grafeno ficará aderido a essa camada, que servirá de sustentação para a transferência do mesmo para outro substrato. Para separar o PMMA do SiO_2 é necessário corroer uma parte do óxido. A solução indicada é

NaOH ou KOH (1 molar), com baixa taxa de corrosão. Na transferência realizada neste trabalho foi utilizado PMMA em solução de 8% em Anisol. A rotação utilizada para a deposição do filme foi de 4500 rpm por 52 segundos. A espessura do filme estimada é de 800 nm, nessas condições.

Após, a amostra é posta em um recipiente com água a temperatura ambiente, onde, manualmente, o PMMA contendo os grafenos e grafites é suspenso. A camada de PMMA flutua na água na qual outro substrato é inserido buscando a adesão no mesmo. E a transferência está pronta, bastando, a seguir, usar acetona para remover o PMMA [159-160].

4. RESULTADOS

Como já mencionado neste trabalho, o grafeno é um material promissor no ramo da spintrônica por apresentar a previsão teórica de tempo de vida de spin na ordem de microsegundos, consequência da baixa interação hiperfina e baixo acoplamento spin-órbita. Porém, experimentalmente, como apresentado no Capítulo 2, os dispositivos apresentam performance muito inferiores, apresentando baixa eficiência de injeção de spin e valores de tempo de vida de spin ordens de grandeza menores do que o previsto [116]. Os dispositivos consistem basicamente na construção de uma barreira túnel sobre o grafeno e a construção de contatos de Co sobre esta, através de litografia por feixe de elétrons. Porém, a fabricação controlada de barreiras túnel em grafeno e a caracterização da mesma ainda são desafios cruciais para o avanço da área de spintrônica.

Este capítulo apresentará os resultados obtidos no desenvolvimento desta tese. Os resultados foram divididos da seguinte maneira: a seção 4.1 apresentará resultados de grafenos obtidos por esfoliação mecânica, alguns já caracterizados por microscopia ótica, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. A seção 4.2 apresentará a construção e a análise da barreira túnel construída. A seção 4.3 contém a análise da influência da deposição de Co sobre o grafeno com barreira túnel. A seção 4.4 apresenta os resultados das características estruturais e químicas das interfaces Co/Al₂O₃/grafeno, sobretudo com a análise da presença de *pinholes*. A seção 4.5 mostra os resultados de fabricação dos micro e nanocontatos, incluindo os passos para a realização da litografia por feixe de elétrons. A seção 4.6 apresenta alguns resultados de medidas de curvas $I \times V$ em dispositivos contruídos para esta tese.

4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO

Foram confeccionadas aproximadamente 170 amostras de grafeno pelo método de esfoliação mecânica, tal como descrito na subseção 3.3.1. Após a esfoliação, as camadas de grafeno foram localizadas via microscopia ótica. Neste passo, a qualidade inicial dos grafenos e a quantidade de camadas foram cuidadosamente investigadas através de uma abordagem qualitativa. Quando uma estrutura de grafeno era encontrada, imagens e desenhos esquemáticos foram realizados objetivando localizá-la novamente em outra etapa do trabalho.

Foram encontradas aproximadamente 790 estruturas de grafeno, entre monocamadas (grafeno), bicamadas e tricamadas. Destas, algumas foram selecionadas para a construção dos dispositivos. Os critérios utilizados foram:

- tamanho, facilitando as etapas de alinhamento e litografia dos nanocontatos;
- distância de outras estruturas, quanto mais isolado o grafeno, mais simples o design do dispositivo.

Como foi mostrado no Capítulo 3, três análises podem ser realizadas para a caracterização do grafeno quanto a número de camadas e qualidade, microscopia ótica, microscopia de força atômica e espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman é a técnica mais confiável para esta caracterização, pois o grafeno possui um espectro Raman bastante característico, distinguível de espectros Raman de bi, tri e mais camadas. Neste sentido, a técnica de espectroscopia Raman foi utilizada, em um primeiro momento, como técnica complementar à microscopia ótica, visando a calibração do grafeno sobre o filme de SiO₂ (90 nm). Na Figura 4.1(a), está apresentada a microscopia ótica de uma das amostras de grafeno obtida. Na imagem, percebe-se diferentes contrastes que, através do respectivo espectro Raman (Figura 4.1 (b)) foram calibrados em relação à quantidade de camadas de grafeno. No espectro Raman, observa-se o pico do substrato de silício, situado em aproximadamente 520 cm⁻¹, bem como a inexistência dos picos D e D'. Os picos G e 2D são facilmente observados e, em comparação com os espectros apresentados na literatura (ver seção 3.4), percebe-se que os pontos 1 e 4 são monocamadas, os pontos 3, 5 e 6 são bicamadas, e o ponto 3 é de uma tricamada. A monocamada é caracterizada por ter o pico 2D estreito ($I_{2D} \sim 24 \text{ cm}^{-1}$), em detalhe na Figura 4.1 (c), bem definido e maior que o pico G. A inexistência de defeitos fica clara devido ao pico D não ser evidente no espectro. Após a identificação qualitativa (via microscopia ótica) dos diversos grafenos obtidos, apenas aqueles selecionados para a construção dos dispositivos foram submetidos à análise por espectroscopia Raman.

A Figura 4.2 (a) apresenta a microscopia ótica de uma monocamada com grande extensão. Possuindo cerca de 60 μm (máxima extensão) e sem defeitos, este foi um dos maiores grafenos obtidos neste trabalho. A Figura 4.2 (b) mostra o respectivo espectro Raman e a confirmação da existência de apenas uma camada de grafeno de alta qualidade.

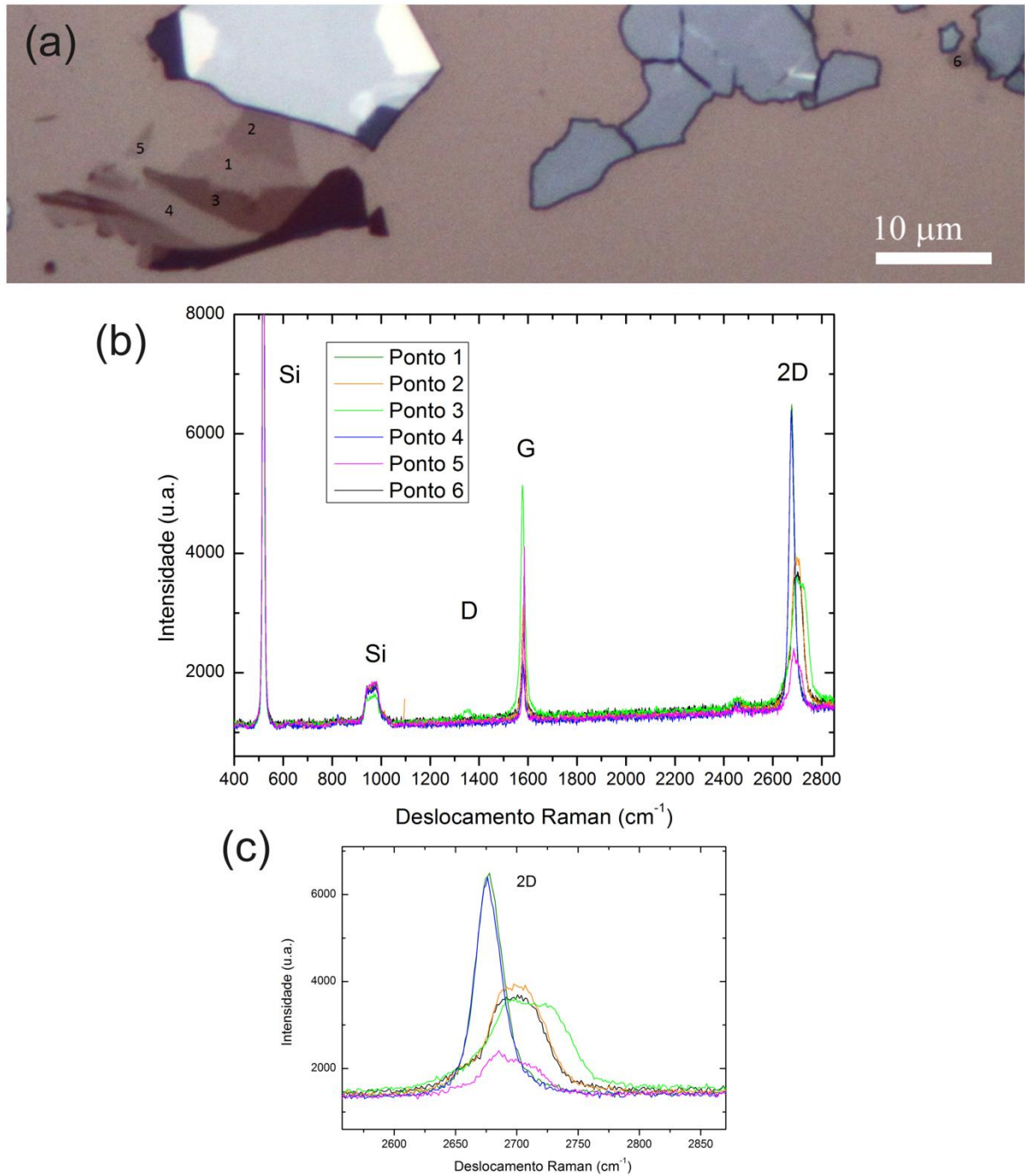


Figura 4. 1 – (a) Microscopia Óptica de uma estrutura de grafeno construída via esfoliação mecânica, com a marcação dos pontos onde foi realizada a espectroscopia Raman. (b) Seis espectros Raman medidos com destaque aos pontos G e 2D. (c) Zoom dos quatro picos 2D dos espectros apresentados em (b).

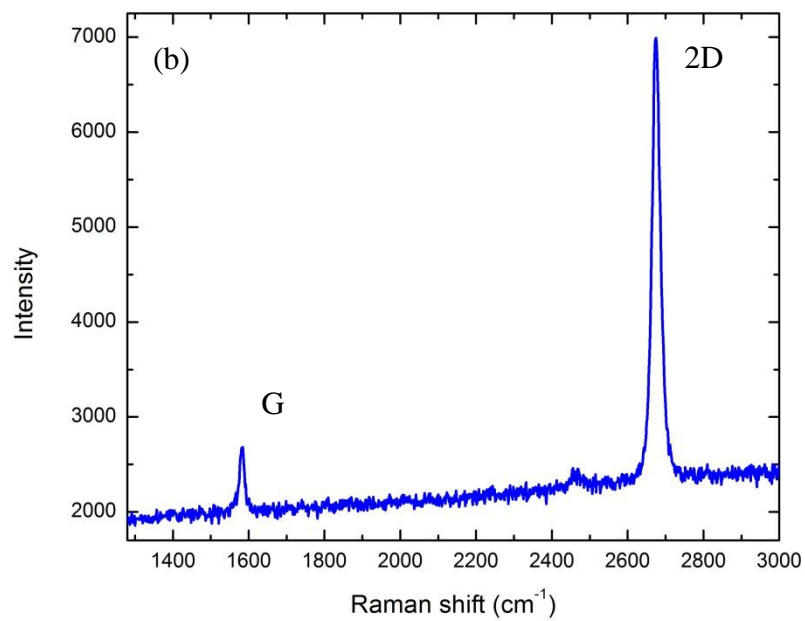
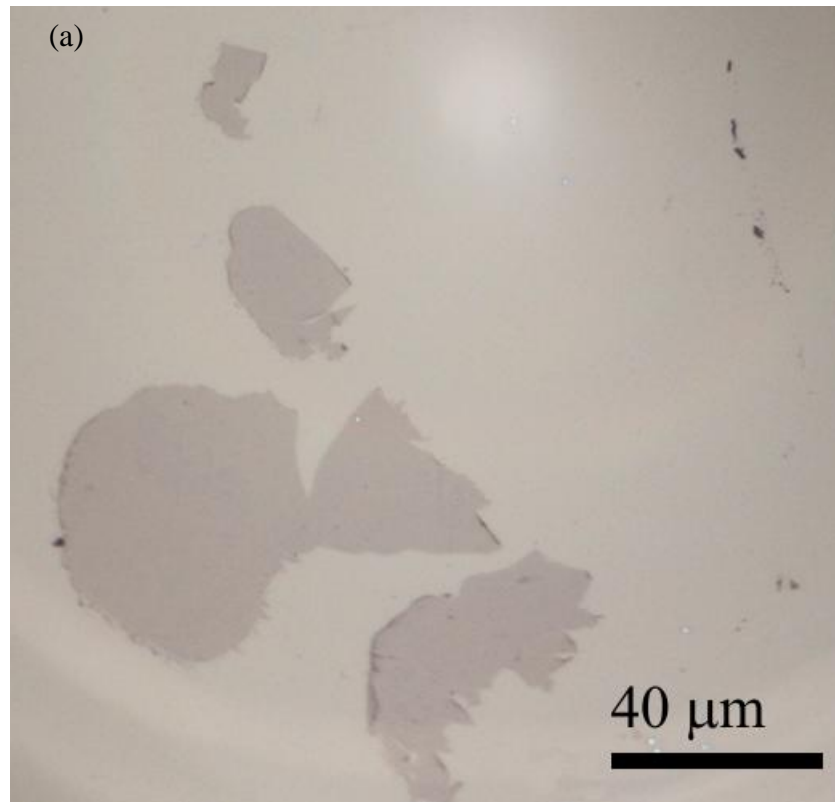


Figura 4. 2 – Monocamada de grande extensão. (a) microscopia óptica. (b) espectro Raman e a confirmação da existência de apenas uma camada de grafeno.

Adicionalmente, algumas amostras de grafeno foram analisadas também por microscopia de força atômica (AFM), visando obter informações topográficas quanto à

rugosidade e espessura. A Figura 4.3 apresenta a análise abrangente de uma amostra típica de grafeno sobre SiO_2 . A Figura 4.3 (a) apresenta a microscopia ótica, a Figura 4.3 (b) mostra uma microscopia eletrônica de varredura, essencial para a construção dos contatos via litografia por feixe de elétrons, porém nociva ao grafeno (Ver seção 2.4) e por esta razão a maioria dos grafenos obtidos não foram analisados por essa técnica. Através do respectivo espectro Raman (Figura 4.3(c)), é possível confirmar a presença de uma monocamada de grafeno de alta qualidade. A espessura do grafeno foi analisada através de microscopia de força atômica em modo intermitente, variando a amplitude de oscilação (*drive amplitude*) da ponteira ajustada pelo microscópio (Figuras 4.3 (d) e (e)). É necessário observar que no caso da técnica de AFM, essa modificação de parâmetros pode influenciar nos dados obtidos. A Figura 4.3 (d) apresenta a imagem adquirida com *drive amplitude* de 28 mV, mostrando disparidade de altura quando comparada com a imagem da mesma região (Figura 4.3 (e)), analisada com *drive amplitude* de 510 mV. Tal como observado por Nemes-Incze *et al* [160], medidas de altura entre diferentes materiais na escala nanométrica podem variar fortemente com a variação do *drive amplitude* em análises no modo intermitente. Tal fato refere-se a maior ou menor interação ponta-superfície em materiais com diferentes constantes de amortecimento da oscilação do *cantilever*. Sendo assim, percebe-se que para a amostra acima referida, na qual a distribuição de alturas e perfil de espessuras estão apresentados nas Figuras 4.3 (f) e (g), a espessura difere em quase três vezes (0,7 para 2,8 nm), dependendo do *drive amplitude* utilizado. Na literatura, diferentes valores de espessura de monocamadas de grafeno sobre SiO_2 , analisadas por AFM, são reportados. Segundo Novoselov *et al* [12], valores entre 1 e 1,6 nm são apresentados. Gupta *et al* [140] apresenta valores de 0,7 nm para grafenos também sobre SiO_2 , tal como encontrados neste trabalho para *drive amplitude* de 510 mV. A Figura 4.3 (g) apresenta a curva de espessura da monocamada de grafeno medida em função do *drive amplitude*. Pode-se observar uma diminuição dos valores quanto maior a interação ponta-superfície (maior *drive amplitude*), indicando uma saturação em valores próximos a 0,7 nm. Entretanto, a análise de microscopia eletrônica de transmissão da secção transversal do grafeno sobre SiO_2/Si (Figura 4.3 (i)) mostra, através da medida de perfil de intensidade, espessuras típicas de $\sim 0,33$ nm.

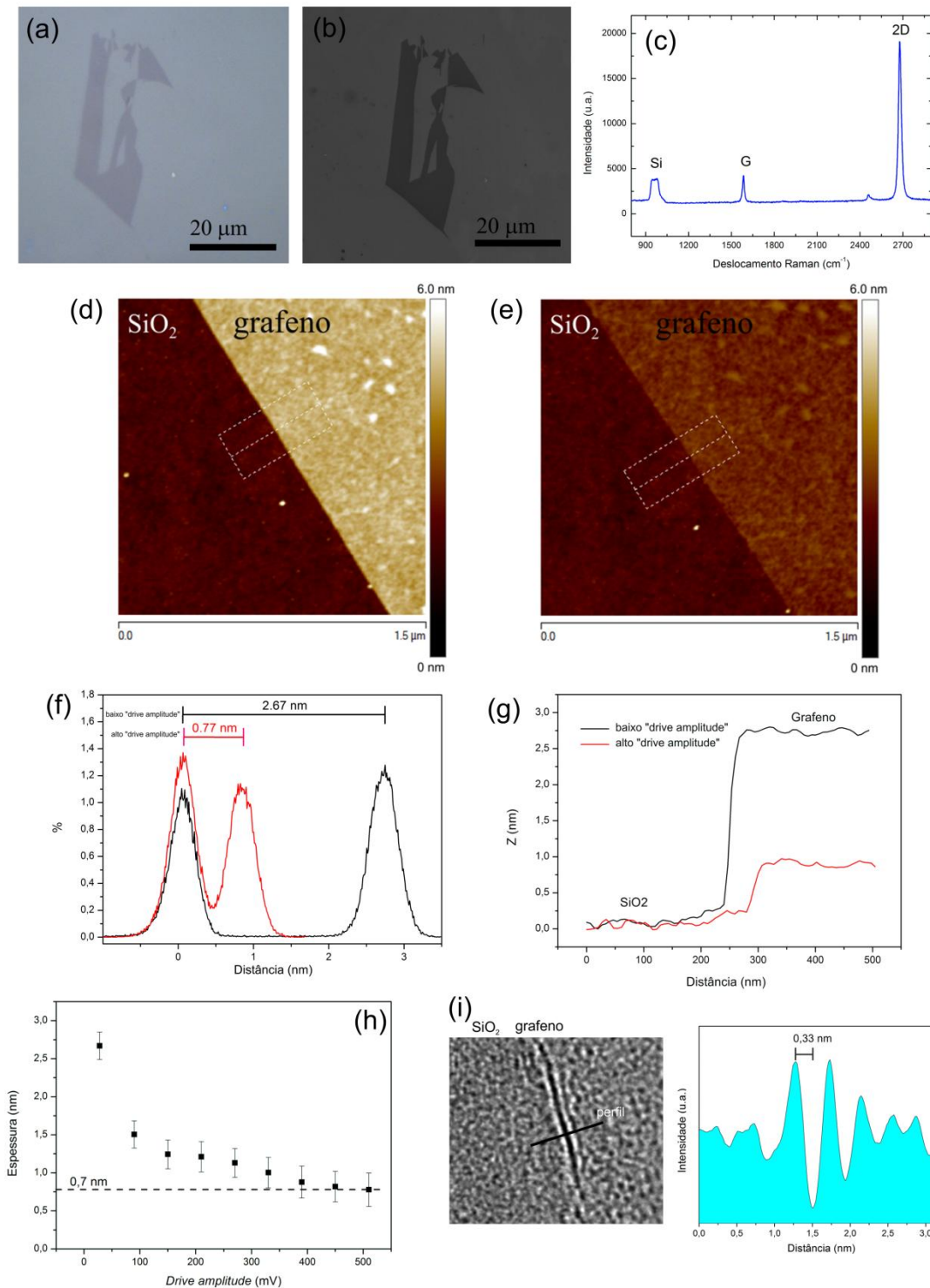


Figura 4. 3 - Exemplo de uma amostra de grafeno que foi analisada via (a) microscopia ótica. (b) microscopia eletrônica de varredura. (c) espectroscopia Raman. (d) microscopia de força atômica utilizando baixo *drive amplitude*. (e) microscopia de força atômica utilizando alto *drive amplitude*. (f) Distribuição de alturas e (g) perfil de espessuras obtidos via AFM. (h) Curva de espessura da monocamada de grafeno medida em função do *drive amplitude* e (i) análise da espessura do grafeno através de TEM.

No que se trata da espectroscopia Raman, como foi mencionado no Capítulo 3, existe vasta literatura sobre o espectro Raman no grafeno com laser cujo comprimento de onda é 514 nm. A maioria dos grafenos analisados nesse trabalho foram analisados com laser de 532 nm. Porém, o espectro Raman entre os dois são praticamente idênticos, tal como pode ser visto na Figura 4.4 (b), referente ao grafeno observado via microscopia óptica (a).

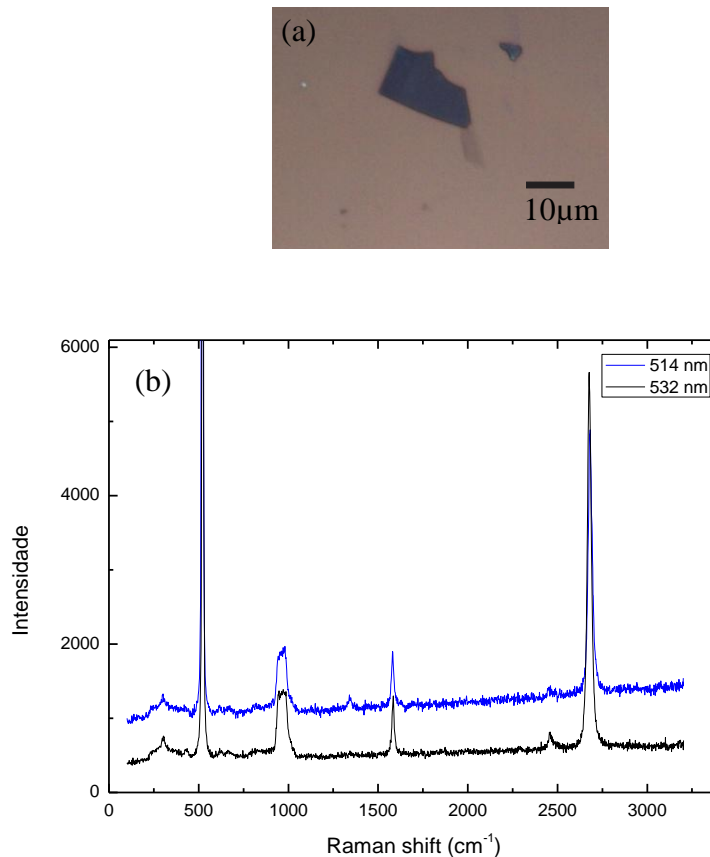


Figura 4. 4 – Caracterização de grafeno via espectroscopia Raman com lasers de dois comprimentos de onda diferentes, 514 e 532 nm. (a) microscopia óptica da amostra em questão. (b) Espectros Raman.

4.2 CONSTRUÇÃO E ANÁLISE DA BARREIRA TÚNEL

Esta seção apresentará os detalhes da construção da barreira túnel. O material utilizado para construção desta foi Al_2O_3 devido a sua facilidade de deposição e as informações e comparações disponíveis na literatura. Uma barreira túnel de qualidade deve possuir três características básicas: ser homogênea, fina o suficiente para permitir o tunelamento e

estequiométrica. O primeiro passo foi escolher a técnica de deposição do filme e calibrá-la. Em seguida, através da técnica de EELS foi investigado o estado de oxidação do Al. Após, foram estudados filmes de Al_2O_3 depositados sobre o grafeno para analisar se a deposição criaria defeitos nesse e como o filme era formado.

4.2.2 Escolha da Técnica de Deposição

Na literatura observam-se barreiras túnel construídas a partir de diferentes técnicas, as três mais importantes são *magnetron sputtering* [37, 95, 96], evaporação por canhão de elétrons [18, 20, 22-25, 30-33, 37] e evaporação térmica resistiva [29, 35]. Destas, a primeira e a última são comumente utilizadas para deposição de Al_2O_3 e a segunda para deposição de MgO .

Durante o período do atual trabalho, técnicas de *magnetron sputtering* foram previamente utilizadas para a confecção de barreiras túnel em diversos sistemas. Processos de deposição de Al_2O_3 e SiO_2 foram otimizados para a fabricação de barreiras túnel em sistemas metálicos granulares [161-163]. Tais sistemas apresentaram respostas condizentes com o comportamento tipo barreira túnel, apresentando espessuras de barreira menores do que 1 nm e condução elétrica via tunelamento entre os grãos metálicos (Fe-SiO_2) (Mott *variable range hopping* -Figura 4.5). Embora o sistema aqui descrito represente uma estrutura de contatos metálicos granulares, onde o comportamento não ôhmico é devido aos novos caminhos eletrônicos entre grãos mais distantes, que decrescem a resistência total da amostra e aumentam o comprimento de localização, as investigações quanto à formação da barreira e resposta elétrica das amostras foram úteis na expansão do trabalho para os sistemas em contato túnel com grafeno.

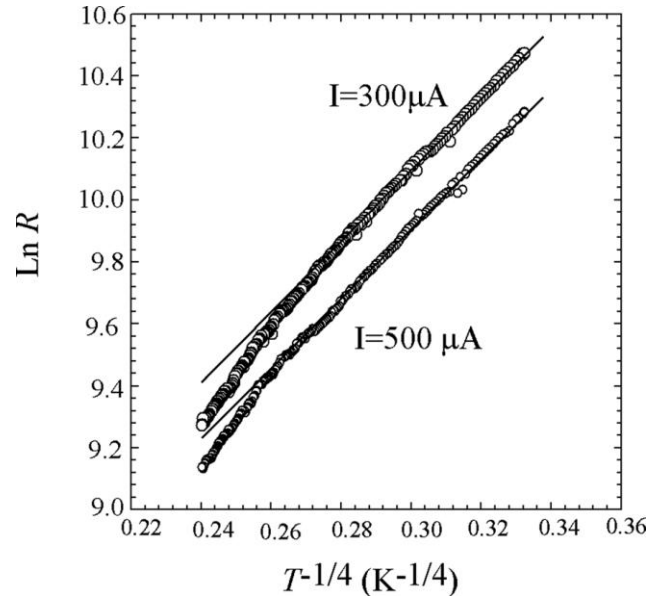


Figura 4. 5 – Gráfico $\text{Ln} R \times T^{-1/4}$, a linha cheia é *fitting* do modelo de Mott para *variable range hopping* e os pontos são pontos experimentais. São mostrados os resultados para duas correntes. A amostra consiste em grãos de Fe em uma matriz amorfa de SiO_2 [163].

Sendo assim, processos de deposição de barreiras de Al_2O_3 via *magnetron sputtering* foram realizados sobre amostras de grafeno. Dois métodos foram utilizados, deposição através de alvos de Al_2O_3 (tal como previamente investigado nos sistemas metálicos granulares) [163] e deposição com alvo de Al e posterior oxidação. Entretanto, uma questão importante difere o grafeno de outros sistemas: a susceptibilidade a danos estruturais durante o processo de deposição. Neste caso, o processo de deposição energética, característico da deposição via *magnetron sputtering*, é suficiente para a induzir diversos defeitos pontuais na estrutura atômica do grafeno, tornando a técnica de *magnetron sputtering* desfavorável perante outras técnicas de deposição não energéticas. Além disso, deposições preliminares não apresentaram bons resultados quanto à homogeneidade da camada. A Figura 4.6 apresenta uma imagem de STEM de uma secção transversal de um filme de Al depositado utilizando *magnetron sputtering* sobre SiO_2 , mostrando alta rugosidade da camada depositada.

Diferentemente, segundo Qiu *et al* [38], e tal como discutido no Capítulo 2, a deposição de Al por evaporação térmica resistiva e posterior oxidação, não cria defeitos no grafeno. Neste sentido, tal método de deposição torna-se mais adequado para a fabricação de barreiras em materiais tal como o grafeno. Sendo assim, neste trabalho, o método padrão de construção da barreira túnel utilizado foi o de evaporação térmica resistiva do Al com posterior oxidação ambiente em CNTP.

A Figura 4.7 apresenta uma imagem de STEM de uma seção transversal de um filme de Al crescido sobre SiO_2 via evaporação térmica resistiva e posteriormente oxidado em CNTP. A imagem mostra a boa qualidade do filme e das interfaces. Nesta imagem, também é possível observar um filme de Co, crescido logo acima da camada de Al_2O_3 (a análise mais completa de amostras com Co depositado será realizada na próxima seção).

A calibração de espessura (essencial para o controle da fabricação de barreiras finas) e a análise do estado de oxidação do Al foram obtidas através de técnicas de STEM e EELS, respectivamente, tal como apresentado na próxima subseção; técnicas auxiliares como perfilometria e RBS também foram utilizadas.

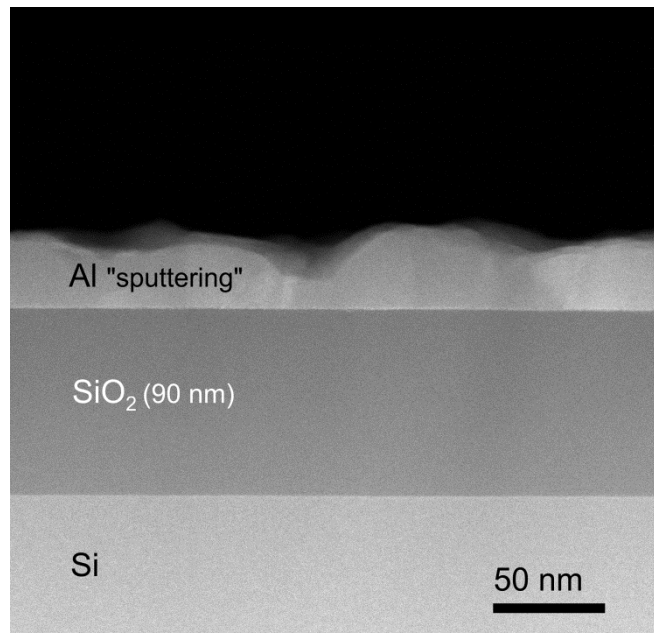


Figura 4. 6 - Imagem de STEM de uma amostra de Al crescida via *magnetron sputtering* e posteriormente oxidada em CNTP.

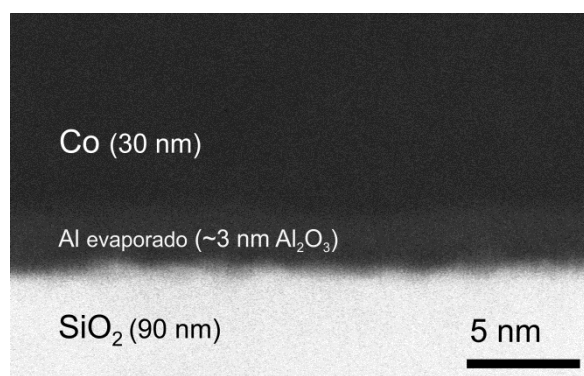


Figura 4. 7 - Imagem de STEM de um filme de Al crescido via evaporação térmica resistiva posteriormente oxidado em CNTP; sobre a camada de Al_2O_3 , foi depositado 30 nm de Co.

4.2.3 Calibração da Espessura do Al e Análise de Oxidação

A fabricação de barreiras túnel com espessuras de poucos nanômetros (1-5 nm) exige a utilização de técnicas de calibração bastante sensíveis. Técnicas convencionais utilizadas em calibração de espessura de filmes finos, tais como difração de raios-x e RBS não são adequadas. Uma maneira de estimar espessuras dessa ordem é depositar filmes sobre *grids* de microscopia e posteriormente analisar a intensidade relativa do espalhamento inelástico de elétrons em um espectro de EELS.

Para a realização da calibração da espessura dos filmes de Al_2O_3 foram depositadas duas amostras de Al com espessuras diferentes sobre *grids* de microscopia com uma fina tela de C (*holey carbon*). Após a deposição, as amostras oxidaram naturalmente em CNTP. Primeiramente foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão no modo STEM, seguida da análise de EELS das duas amostras e de um *grid* sem deposição. Em uma das amostras foi evaporado 0,08 mg de Al e na outra 0,19 mg. Através do *software Digital Micrograph*, os espectros de EELS foram analisados e as espessuras estimadas. A Figura 4.8 apresenta as imagens de STEM para as três amostras. Observa-se que para as duas amostras depositadas tem-se a formação de grãos.

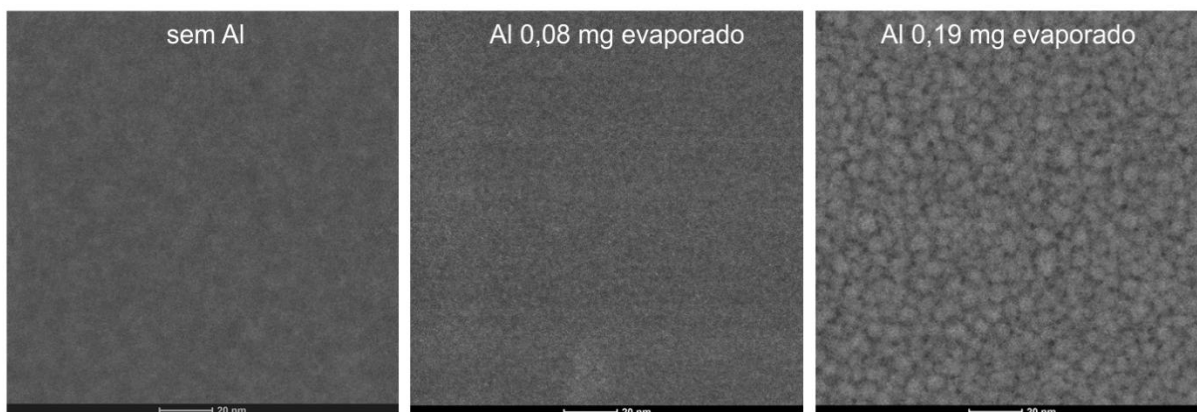


Figura 4. 8 - Imagens de STEM dos filmes de Al_2O_3 crescidos sobre grids de microscopia.

Através do espectro de EELS, obtém-se a energia perdida pelo feixe incidente durante a interação com a amostra. Interações envolvendo diferentes mecanismos de excitação/ionização podem acontecer (fônons, plasmons, transições inter/intra banda, ionização de níveis caroço, etc). Tais eventos são responsáveis pelo espalhamento inelástico do feixe de elétrons, sendo possível adquirir um espectro característico de tais transferências energéticas, como exposto no Capítulo 3. Um fato importante é que a intensidade total das interações inelásticas é proporcional à espessura da amostra analisada. Neste sentido, observa-

se que o espectro de EELS é composto por duas partes principais, uma referente à contribuição das colisões inelásticas e outra relativa à intensidade do feixe de elétrons que não interagiu com a amostra ou interagiu via espalhamento elástico. Com uma relação que inclui a razão entre as intensidades do sinal elástico e inelástico, é possível obter-se a espessura do filme depositado. O cálculo da espessura (t) de Al_2O_3 é calculado da seguinte maneira [164]:

$$t = \lambda \cdot \ln \left(\frac{I_T}{I_{ZL}} \right) \quad (4.1)$$

onde λ é o livre caminho médio dos elétrons no material, I_T é a intensidade total do espectro e I_{ZL} é a intensidade dos espalhamentos elásticos (zona ZLP). Os parâmetros utilizados para o cálculo da espessura da amostra apresentada na Figura 4.8 (na qual foram depositados 0,19 mg de Al) foram: energia do feixe de elétrons de 300 KeV em Al_2O_3 o que resulta em um $\lambda \sim 115$ nm; e as intensidades dos picos para espalhamentos elásticos e inelásticos foram computados dos espectros experimentais apresentados na Figura 4.9. A espessura resultante é de aproximadamente 3,45 nm.

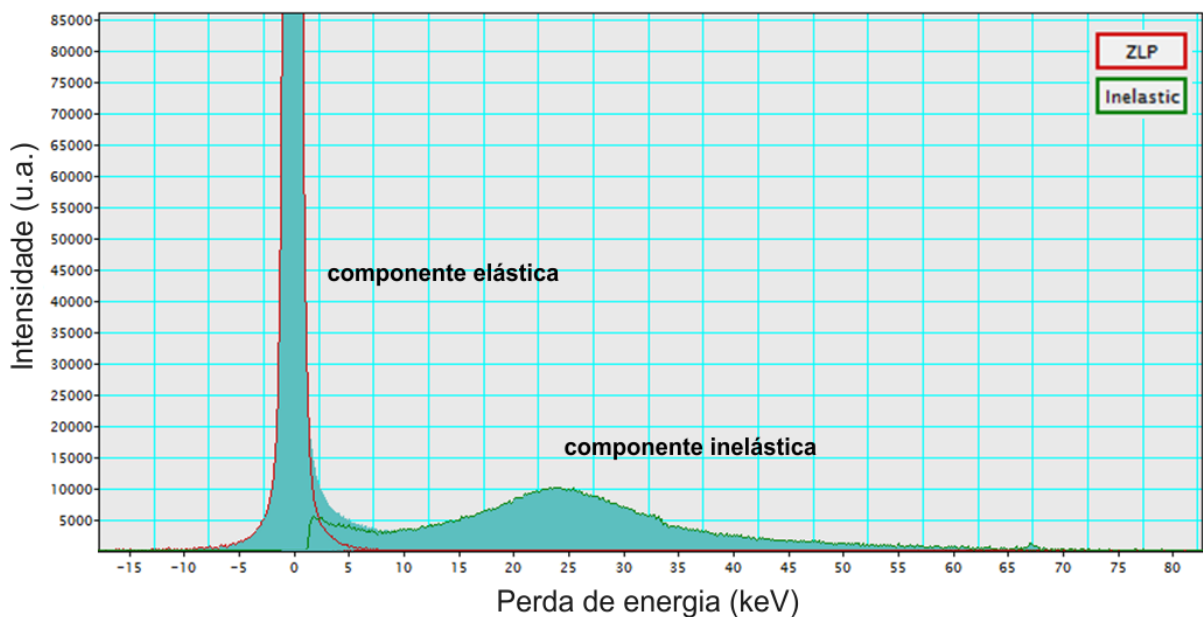


Figura 4. 9 – Espectro de EELS (região de baixa perda de energia) para a amostra de 0,19 mg de Al depositado via evaporação térmica resistiva sobre um *grid* de microscopia.

Posteriormente, utilizando as estimativas de espessura para a deposição de Al no *grid*, foram construídas barreiras túnel em substratos de SiO_2 , visando uma calibração mais precisa da espessura da barreira. A microscopia *cross-section* de uma dessas amostras de teste pode ser observada na Figura 4.10 (a), onde a camada de Al_2O_3 é de aproximadamente 3 nm

(espessura próxima a uma das amostras da Figura 4.8). Pode-se também observar um filme de Co acima da barreira, cujos detalhes serão tratados na próxima seção deste Capítulo. O espectro de EELS para essa amostra está apresentado na Figura 4.10 (b), juntamente com um espectro de EELS de uma amostra espessa (500 nm) de Al metálico fabricada previamente para fins de comparação. Através da análise da estrutura fina da borda de ionização $L_{2,3}$ do Al (espectro de ENLES), pode-se observar a natureza química do Al na barreira túnel depositada. O carácter oxidativo da camada é claramente observado, indicando a presença de Al em forma composta de Al_2O_3 , tal como desejado. Observa-se a significativa diferença no espectro de ENLES do Al metálico. Também, através da comparação com padrões publicados na literatura (Figura 4.10 (b)) [165], pode-se confirmar o resultado obtido. Por comparação com os espectros do Al_2O_3 e do Al apresentados na Figura 4.10 (c) pode-se dizer que a amostra construída de Al, oxidou nesta estequiometria.

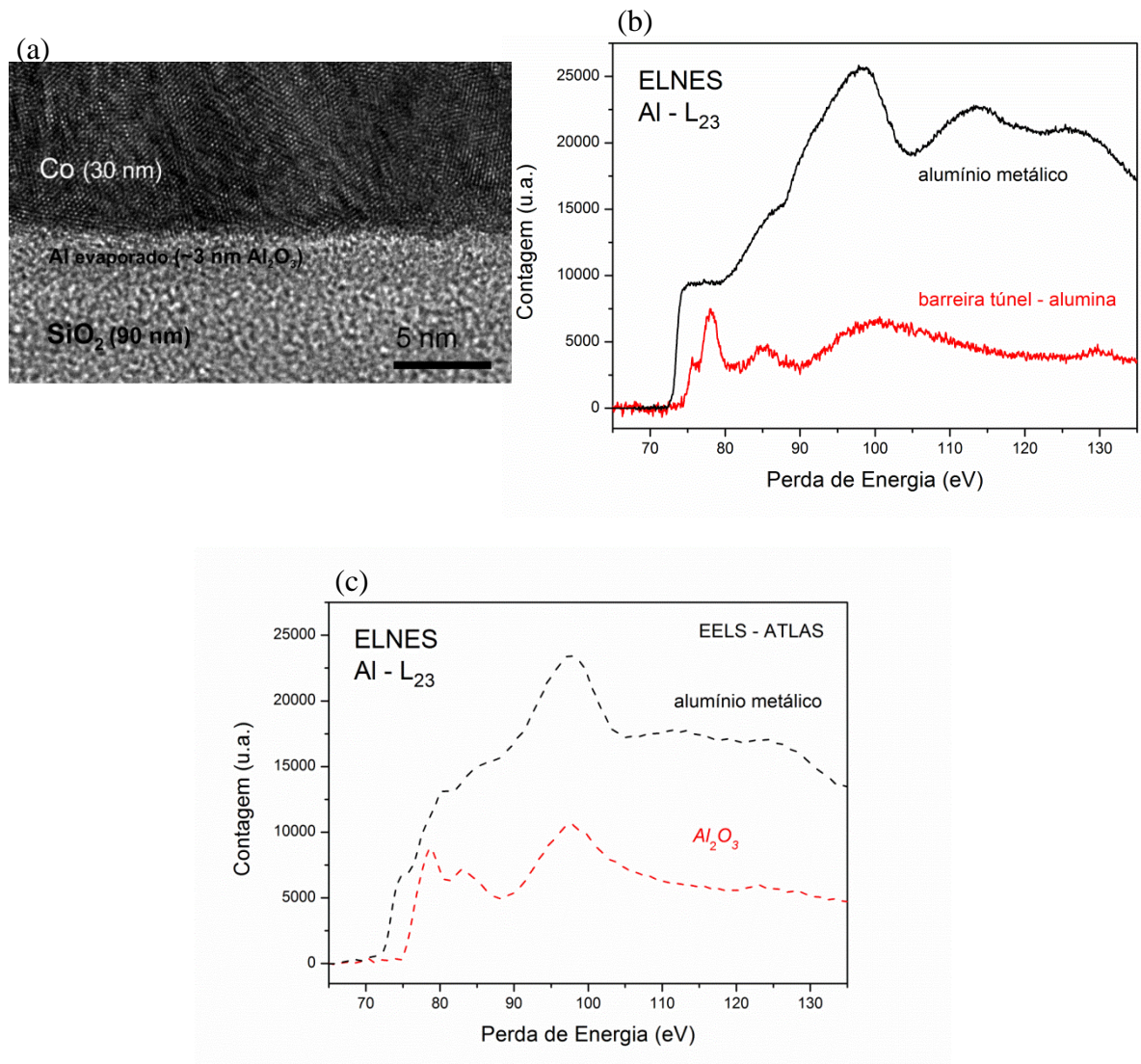


Figura 4. 10 - (a) Microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra com barreira túnel de Al_2O_3 de aproximadamente 3 nm de espessura. (b) Comparação entre o espectro medido para a amostra mostrada de (a) e a borda ELNES - L_{23} do Al metálico. (c) Espectros padrões para o Al metálico e Al_2O_3 . Os espectros padrões foram retirados do Atlas – EELS [165].

4.2.4 Estudo da camada de Al_2O_3 sobre o grafeno

Após a calibração de espessura e análise do estado de oxidação dos filmes de Al_2O_3 depositados sobre substratos de SiO_2/Si , uma detalhada investigação da deposição da barreira de Al_2O_3 diretamente sobre monocamadas de grafeno foi realizada. Camadas de espessura nominal de 1, 2 e 3 nm foram depositadas sobre grafenos em substratos de SiO_2/Si . Cada amostra teve o grafeno previamente analisado via espectroscopia Raman, AFM e MEV. Após a deposição da barreira, foram adquiridos os espectros Raman dos respectivos grafenos, afim

de verificar possíveis danos induzidos aos mesmos durante a evaporação de Al. Características topográficas das barreiras também foram investigadas.

A Figura 4.11 apresenta os espectros Raman do grafeno antes e após a deposição da camada de Al_2O_3 . Observa-se que todos os espectros apresentam a mesma constituição, indicando que o processo de deposição difusiva (não energético) via evaporação térmica resistiva não introduziu danos à estrutura cristalina do grafeno. A ausência do pico D permanece característica, assim como os formatos dos picos G e 2D. Apenas um pequeno decréscimo de intensidade Raman é verificado, resultado da absorção de luz na camada de Al_2O_3 .

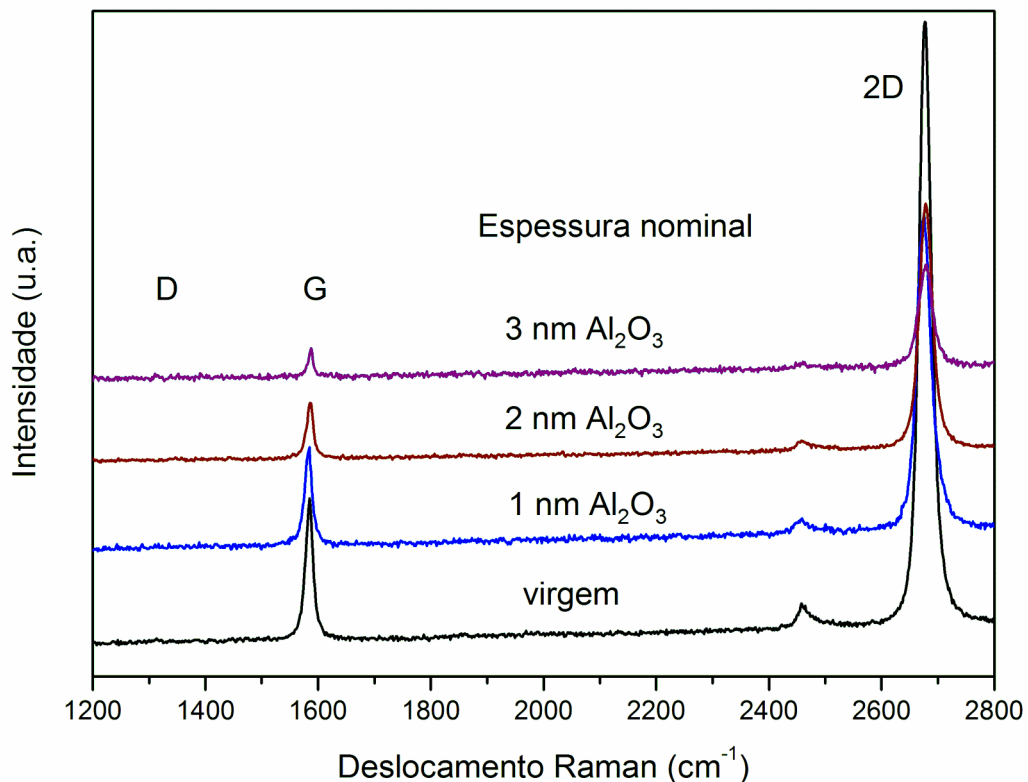


Figura 4. 11 – Espectros Raman do grafeno antes e após as deposições de Al_2O_3 .

Análises topográficas das barreiras de Al_2O_3 crescidas foram realizadas com o auxílio de um AFM operado no modo intermitente (*tapping*). A Figura 4.12 apresenta imagens topográficas da borda de grafenos recobertos por camadas nominais de (a) 1 e (b) 3 nm de Al_2O_3 . Uma das primeiras características a ser observada refere-se a constituição granular da barreira depositada sobre o grafeno. Pode-se observar que a mesma barreira, quando depositada diretamente sobre a superfície do SiO_2 (na região sem grafeno), apresenta uma morfologia homogênea e pouco rugosa. No caso do grafeno, observa-se o recobrimento

parcial da superfície para a barreira de espessura nominal de 1 nm. Tal resultado pode ser explicado devido à baixa energia de superfície do grafeno, provocando uma alta difusão de superfície das espécies atômicas durante a deposição. Essa propriedade conduz à formação de clusters do material na superfície do grafeno, provocando um crescimento tipo Volmer-Weber da camada depositada [166]. A partir da deposição de camadas mais espessas, pode-se estimar a espessura nominal necessária para o total recobrimento da superfície do grafeno. A imagem de AFM da camada de espessura nominal de 3 nm mostra o recobrimento total da superfície, indicando que tal espessura corresponde a espessura mínima de barreira para o recobrimento da superfície. Mesmo assim, a camada depositada apresenta inomogeneidades de espessura, repercutindo em valores relativamente elevados de rugosidade, RMS $\sim 0,6$ nm.

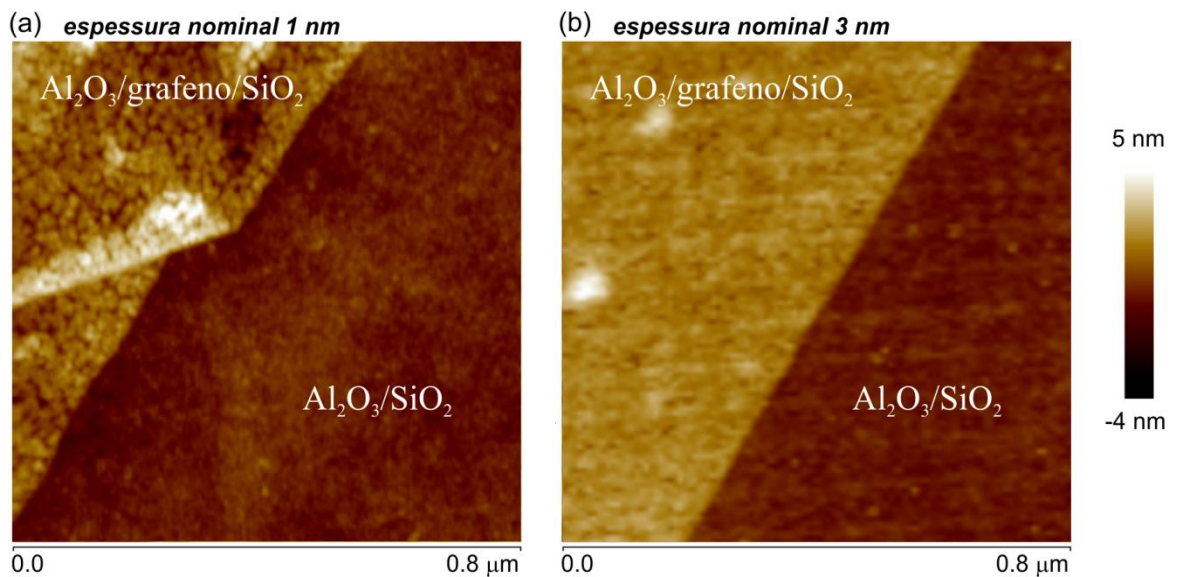


Figura 4. 12 – Imagens de AFM. (a) Amostra de grafeno com aproximadamente 1 nm de Al_2O_3 depositado, observam-se discontinuidades. (b). Amostra de grafeno com aproximadamente 3 nm de Al_2O_3 , não observam-se discontinuidades.

Análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas de forma auxiliar. A Figura 4.13 apresenta imagens de MEV das mesmas amostras previamente analisadas por AFM. Embora seja possível observar contrastes relativos à estrutura granular da camada e falhas de recobrimento, uma interpretação direta da topografia não pode ser realizada. Variações na rugosidade podem gerar diferenças de contraste na imagem, fornecendo interpretações não adequadas quanto ao recobrimento ou não da superfície. Mesmo assim, pode-se inferir qualitativamente que a barreira com espessura nominal de 3 nm apresenta maior recobrimento de superfície. Adicionalmente, também observa-se que a camada de

Al_2O_3 depositada na região sem grafeno (diretamente sobre o substrato de SiO_2/Si) apresenta ótima homogeneidade.

Tal como discutido na seção 2.4.2.2, a qualidade da barreira túnel sobre o grafeno influencia diretamente nos mecanismos de injeção e relaxação de spin, comprometendo a performance de um possível dispositivo spintrônico. Embora existam evidências de que as inhomogeneidades das barreiras depositadas possam levar à formação de contatos via *pinholes* entre o grafeno e a camada metálica depositada acima da barreira, uma análise detalhada das interfaces metal/barreira/grafeno faz-se necessária. A investigação da influência da deposição de Co sobre o sistema barreira/grafeno, bem como a análise das interfaces, são apresentadas nas próximas seções.

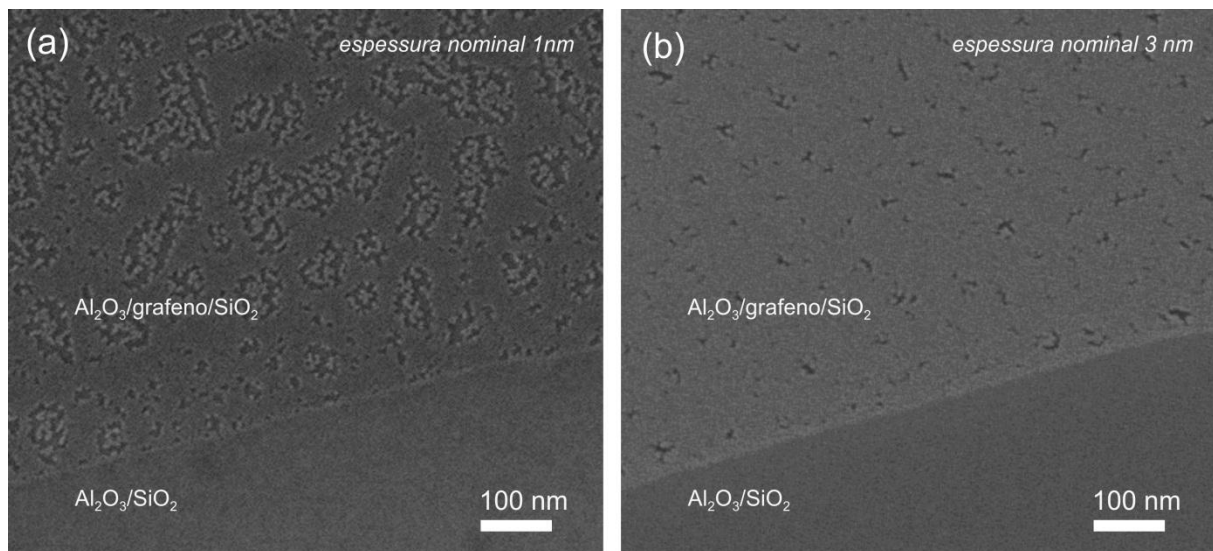


Figura 4. 13- - Imagens de MEV. (a) Amostra de grafeno com aproximadamente 1 nm de Al_2O_3 depositado. (b). Amostra de grafeno com aproximadamente 3 nm de Al_2O_3 .

4.3 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA DEPOSIÇÃO DE CO SOBRE O GRAFENO COM BARREIRA TÚNEL

Uma informação não existente na literatura é a influência no grafeno do Co depositado sobre a barreira túnel. Neste trabalho já foram citadas várias referências que estudaram materiais depositados sobre o grafeno e suas respectivas análises. Porém, nenhum trabalho que analisasse o grafeno com a barreira túnel de Al_2O_3 e com o Co depositado sobre esses fora realizado de forma sistemática.

Para esta etapa do trabalho, foram utilizadas quatro amostras de grafenos. As quatro amostras diferem pela espessura da barreira túnel crescida via evaporação térmica resistiva, sendo essas espessuras 0, 1, 2 e 3 nm. Espectros Raman dos grafenos foram adquiridos após cada deposição com o objetivo de avaliar a formação ou não de defeitos sobre estes. A Figura 4.14 apresenta alguns dos espectros Raman adquiridos. O espectro do grafeno tal como obtido após a esfoliação revela a alta qualidade do material, observando o formato do pico 2D e a ausência do pico D, resultado que se repete para os espectros Raman após a deposição da camada de 1 nm (nominal) de Al_2O_3 . No caso das deposições de barreira de 2 e 3 nm (nominal), espectros com as mesmas características foram obtidos, tal como já discutido na seção 4.2.4.

Após os espectros Raman serem obtidos para as amostras de grafenos com filmes de Al_2O_3 depositados sobre estes, a deposição de Co foi realizada. As amostras foram cobertas por uma camada de 4 nm de Co, via *magnetron sputtering*, e em seguida foram obtidos novos espectros Raman dos grafenos. Pode-se observar que a deposição direta de Co na amostra sem barreira provocou significativos danos à estrutura do grafeno, tal como observado pelo aparecimento dos picos D e D', bem como pela forte diminuição e alargamento do pico 2D. Diferentemente das deposições via evaporação resistiva, a deposição de Co via *magnetron sputtering* proporciona a interação de espécies energéticas (\sim eV) de Co com a rede atômica de C do grafeno. Tal interação via colisões *knock-on* é responsável pela introdução de defeitos pontuais na estrutura hexagonal do grafeno e o aparecimento do pico Raman D e D', correspondente a quebra de simetria translacional e espalhamento de um fônon iTO e um defeito, tal como discutido na seção 3.5.1.2.

O uso de barreira túnel sobre o grafeno possivelmente previne a formação de danos na estrutura durante a deposição metálica via *magnetron sputtering*. Simulações realizadas através do SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) mostraram que uma camada de 1 nm de Al_2O_3 é suficientemente espessa para barrar os átomos energéticos de Co durante a deposição com os respectivos parâmetros utilizados neste trabalho (DC-*magnetron sputtering* em 3 mTorr de Ar, com corrente de 130 mA (160 V)). Entretanto, os espectros Raman das amostras de grafeno com barreira de 1 e 2 nm de espessura nominal mostraram o aparecimento de defeitos após a deposição de Co. Conforme as análises de AFM apresentadas na subseção anterior, o recobrimento parcial da superfície do grafeno pela camada de Al_2O_3 e a possível formação de *pinholes* através da barreira pode justificar a persistência na formação de defeitos via colisões das espécies de Co com o grafeno. Ao analisar o razão I_D/I_G , esta diminui conforme a espessura da barreira de Al_2O_3 aumenta. O limite para a formação de

pinholes e o total recobrimento da superfície pela a barreira parece estar na espessura nominal de aproximadamente 3 nm. Neste caso, o espectro Raman do grafeno não apresenta as características de danos, mostrando a ausência dos picos D e D'.

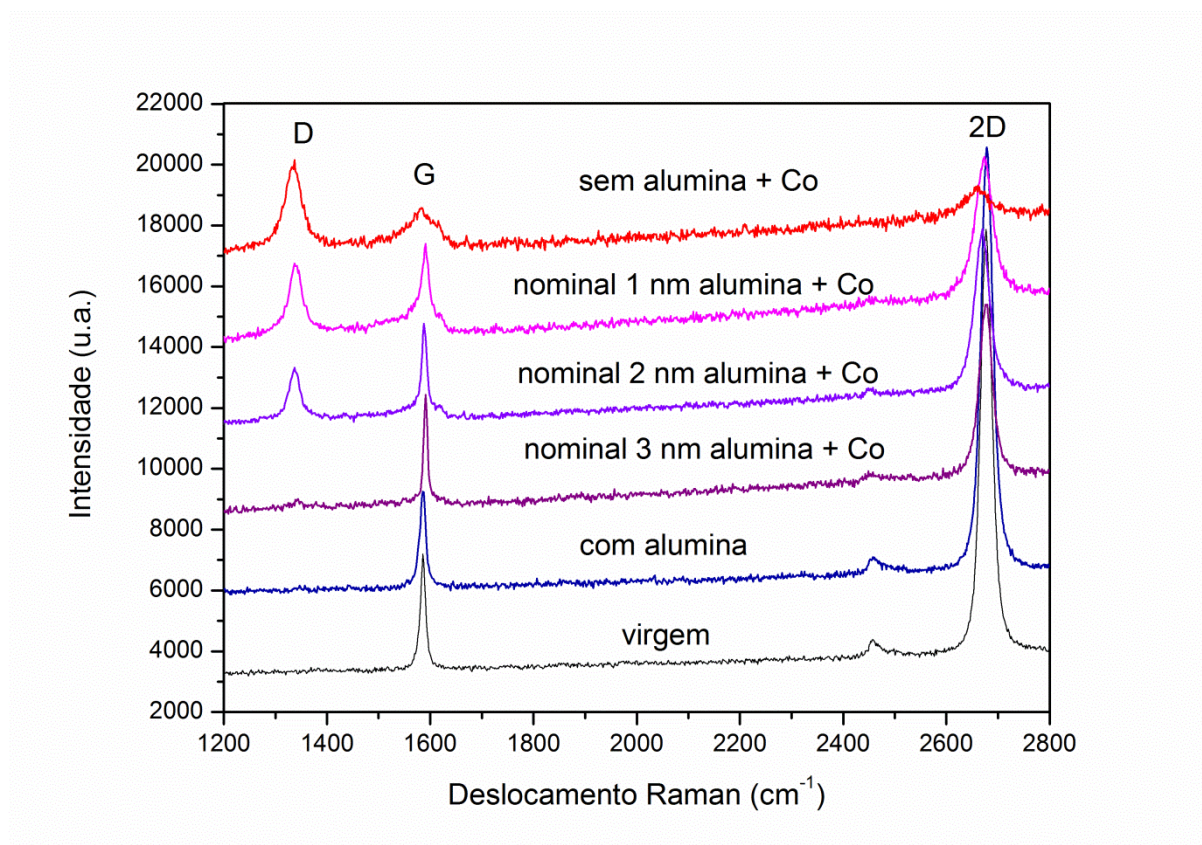


Figura 4. 14 - Espectros Raman do grafeno esfoliado antes e após as deposições das barreiras túnel de diferentes espessuras e do contato ferromagnético de Co.

4.4 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E QUÍMICAS DAS INTERFACES DE CO/AL₂O₃/GRAFENO

Os resultados das subseções anteriores mostraram a formação de barreiras de Al₂O₃ inhomogêneas, responsáveis pela provável formação de contato direto via *pinholes* entre a camada metálica de Co e o grafeno. Com o intuito de analisar a qualidade das interfaces Co/Al₂O₃/grafeno/SiO₂/Si, as amostras previamente analisadas por espectroscopia Raman foram cortadas via FIB para serem analisadas no microscópio eletrônico de transmissão. As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam as imagens de microscopia eletrônica (TEM e STEM) das seções transversais das amostras com barreira de 1 e 3 nm de espessura nominal,

respectivamente. Em ambos os casos, foram analisadas duas reações das amostras: região com e sem grafeno (próxima ao grafeno).

Nas regiões sem grafeno, as barreiras de Al_2O_3 foram depositadas diretamente sobre o substrato de SiO_2/Si . Nestes casos, percebe-se a formação de camadas homogêneas, com espessura compatível à espessura nominal e interfaces bem definidas (Figuras 4.15 (a) e (c) e 4.16 (a) e (c)). Acima da camada de Al_2O_3 , observa-se também o filme de Co e a camada protetora granular de platina, depositada propositalmente durante a preparação da lamela via FIB, com o intuito de preservar as camadas e interfaces de interesse. Ambas análises de TEM e STEM apresentam resultados similares. Nota-se, entretanto, que o contraste em STEM é reverso, uma vez que é utilizado um detector anular de alto ângulo (HAADF), produzindo imagens com contraste fortemente dependente do número atômico da região analisada. Neste caso, por exemplo, o filme de Co é apresentado como uma região mais clara do que a barreira.

Quando a camada de Al_2O_3 é depositada em cima do grafeno, um comportamento morfológico diferente é observado, tal como apresentado nas Figuras 4.15 (b) e (d) e 4.16 (b) e (d)). O primeiro aspecto a ser considerado, diz respeito à espessura. Os resultados claramente mostram que a espessura da barreira é maior do que quando comparada com o mesmo filme depositado diretamente sobre o substrato de SiO_2/Si . As espessuras máximas observadas são de aproximadamente 5 e 4 nm, para as barreiras com espessuras nominais de 3 e 1 nm, respectivamente. O segundo aspecto diz respeito a estrutura e recobrimento das barreiras. Tanto as imagens de TEM, quanto STEM, mostram a presença de *pinholes* na barreira de espessura nominal de 1 nm de Al_2O_3 sobre o grafeno. Os *pinholes* são especialmente distinguíveis através das imagens de STEM, nas quais se pode facilmente observar o Co (que aparece com contraste mais claro que o Al_2O_3) em contato direto com o grafeno. Já na amostra com espessura nominal de 3 nm de Al_2O_3 , não há *pinholes*, isto é, o Co não está em contato direto com o grafeno, apesar da camada depositada apresentar não-uniformidades. Conforme observado por AFM, a camada apresenta rugosidade (RMS) da ordem de 0,6 nm.

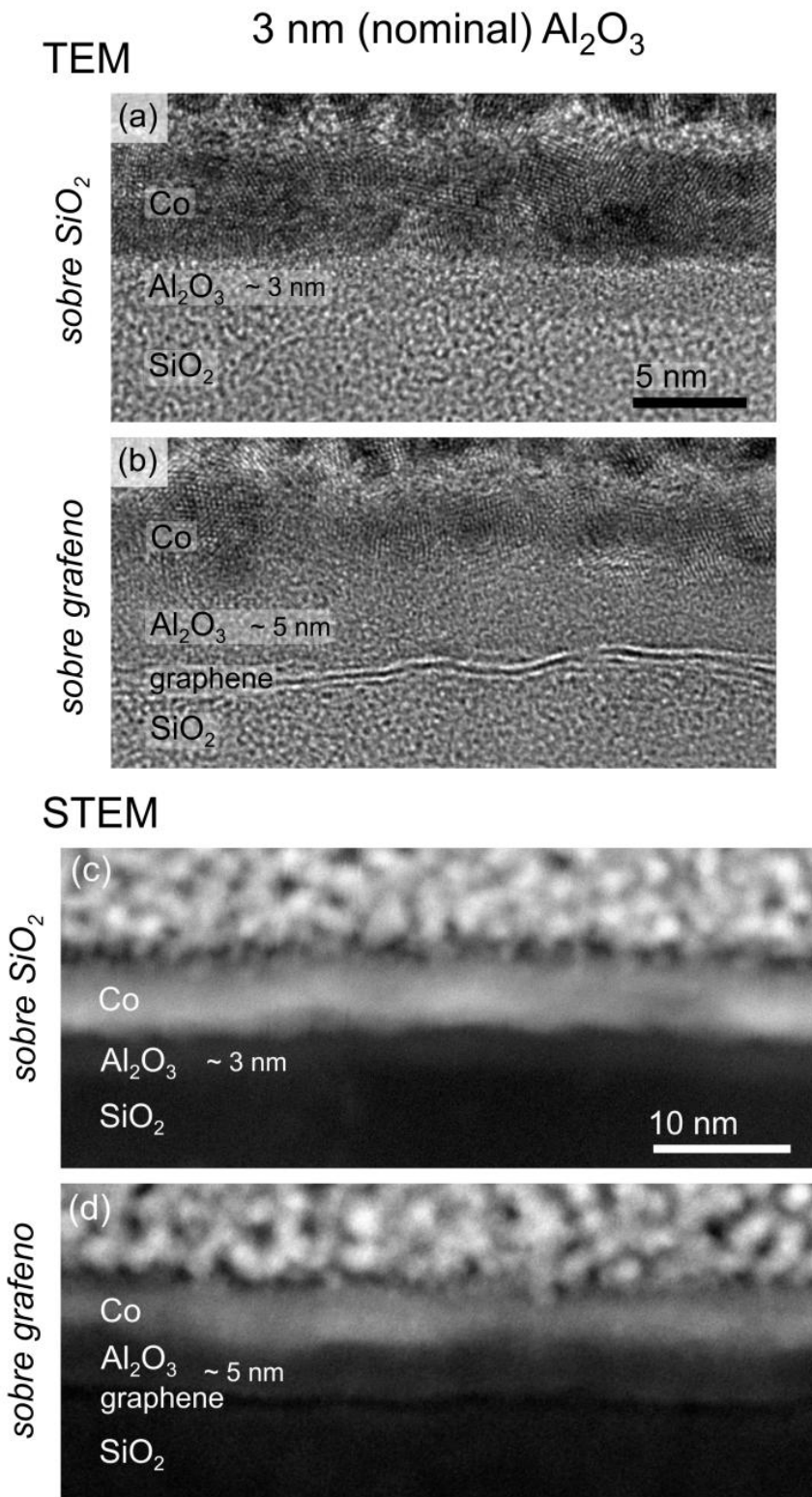


Figura 4. 15 – Imagens obtidas por TEM e STEM da barreira de espessura nominal de 3 nm. (a) Imagem de TEM da barreira depositada diretamente sobre substrato de SiO_2/Si . (b) Imagem de TEM da barreira sobre o grafeno. (c) Imagem de STEM da barreira sobre SiO_2/Si e (d) sobre o grafeno.

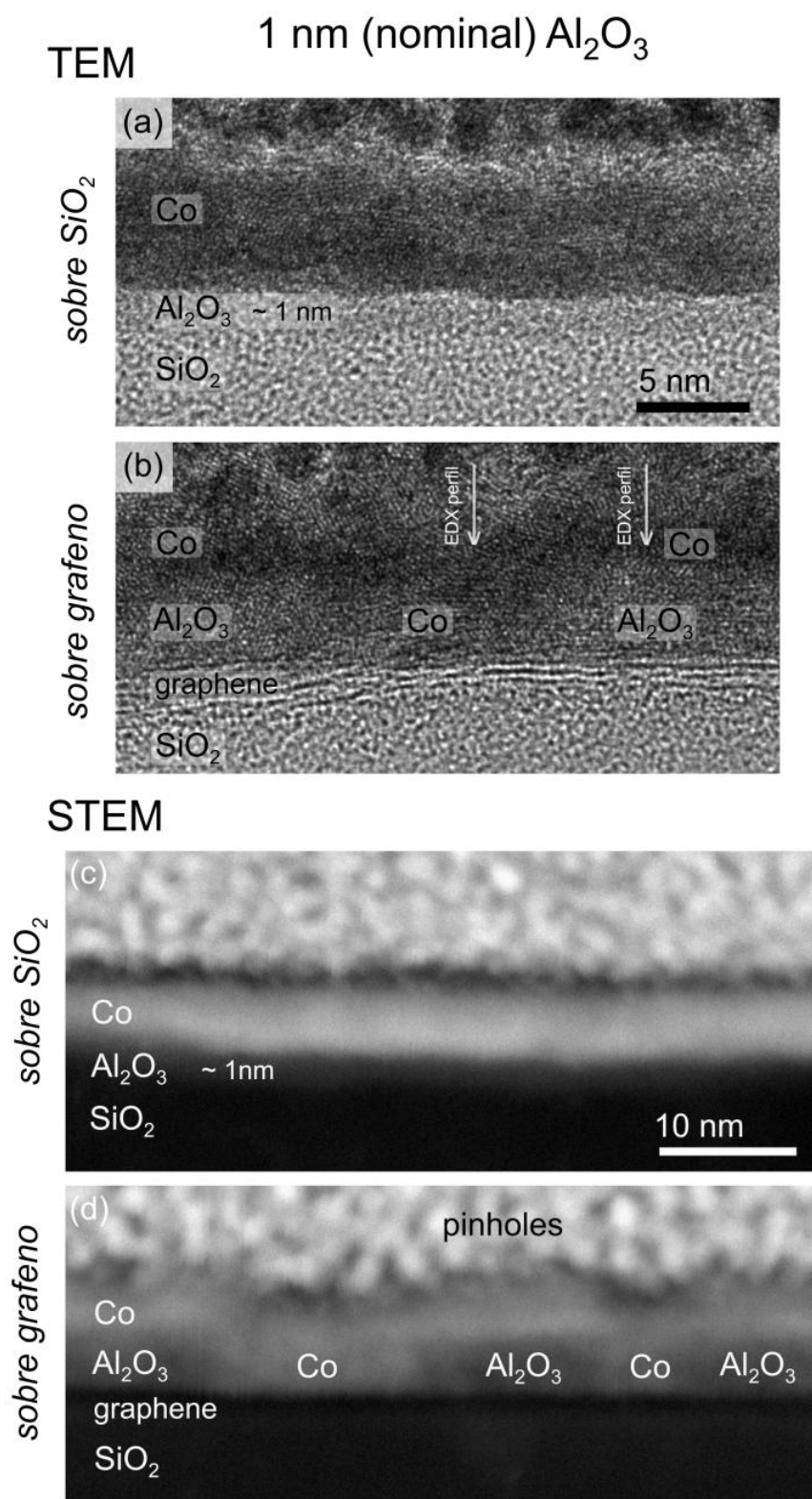


Figura 4. 16 - Imagens obtidas por TEM e STEM da barreira de espessura nominal de 1 nm. (a) Imagem de TEM da barreira depositada diretamente sobre substrato de SiO_2/Si . (b) Imagem de TEM da barreira sobre o grafeno. (c) Imagem de STEM da barreira sobre SiO_2/Si e (d) sobre o grafeno, no qual observa-se a formação de *pinholes*.

Perfis de STEM-EDX foram realizados para confirmar a natureza química da interface Co/Al₂O₃/grafeno em diferentes regiões da amostra com barreira de espessura nominal de 1 nm. A Figura 4.17 apresenta dois perfis de EDX normalizados. A Figura 4.17 (a) apresenta o perfil de uma região sem *pinhole*. Como esperado, o espectro confirma a presença de uma camada de Al₂O₃ bem determinada entre o filme de Co e o grafeno. As espessuras de cada camada são consistentes com o obtido por TEM e STEM. Já a Figura 4.17 (b) apresenta o perfil de uma região com *pinhole*. Neste caso, o sinal de EDX para o Al desaparece, confirmando a formação de uma interface direta entre o grafeno e a camada de Co.

A não-homogeneidade da barreira de Al₂O₃ sobre o grafeno pode ser atribuída aos efeitos de clusterização durante a deposição de Al, tal como já mencionado na subseção 4.2.4. A baixa energia de superfície do grafeno induz a uma alta mobilidade de difusão das espécies atômicas durante a deposição de Al, levando a um crescimento do tipo *cluster* (Volmer-Weber) [166]. Tal processo de aglomeração resulta em espessuras maiores do que as esperadas (nominais), assim como na formação de *pinholes*. Através das análises de interfaces por microscopia eletrônica de transmissão e a análise topográfica via AFM, pode-se concluir que a espessura nominal necessária para o total recobrimento do grafeno situa-se ao redor de 3 nm, embora a espessura resultante da camada seja maior. Todos esses resultados também são compatíveis com os resultados obtidos por espectroscopia Raman, nos quais as amostras com recobrimento parcial de barreira (1 e 2 nm, nominais) apresentam efeitos de danos no grafeno durante o processo de deposição de Co por *magnetron sputtering*.

A formação de pontos de contato direto entre a camada metálica de Co e o grafeno (nas camadas de barreira com espessuras nominais abaixo de 3 nm) resulta na formação de sistemas denominados *pinhole contacts*, algo intermediário entre contato transparente e contato túnel. A presença de *pinholes* na amostra com barreira nominal de 1 nm pode ser observada mesmo em maior escala, tal como mostrado na Figura 4.18.

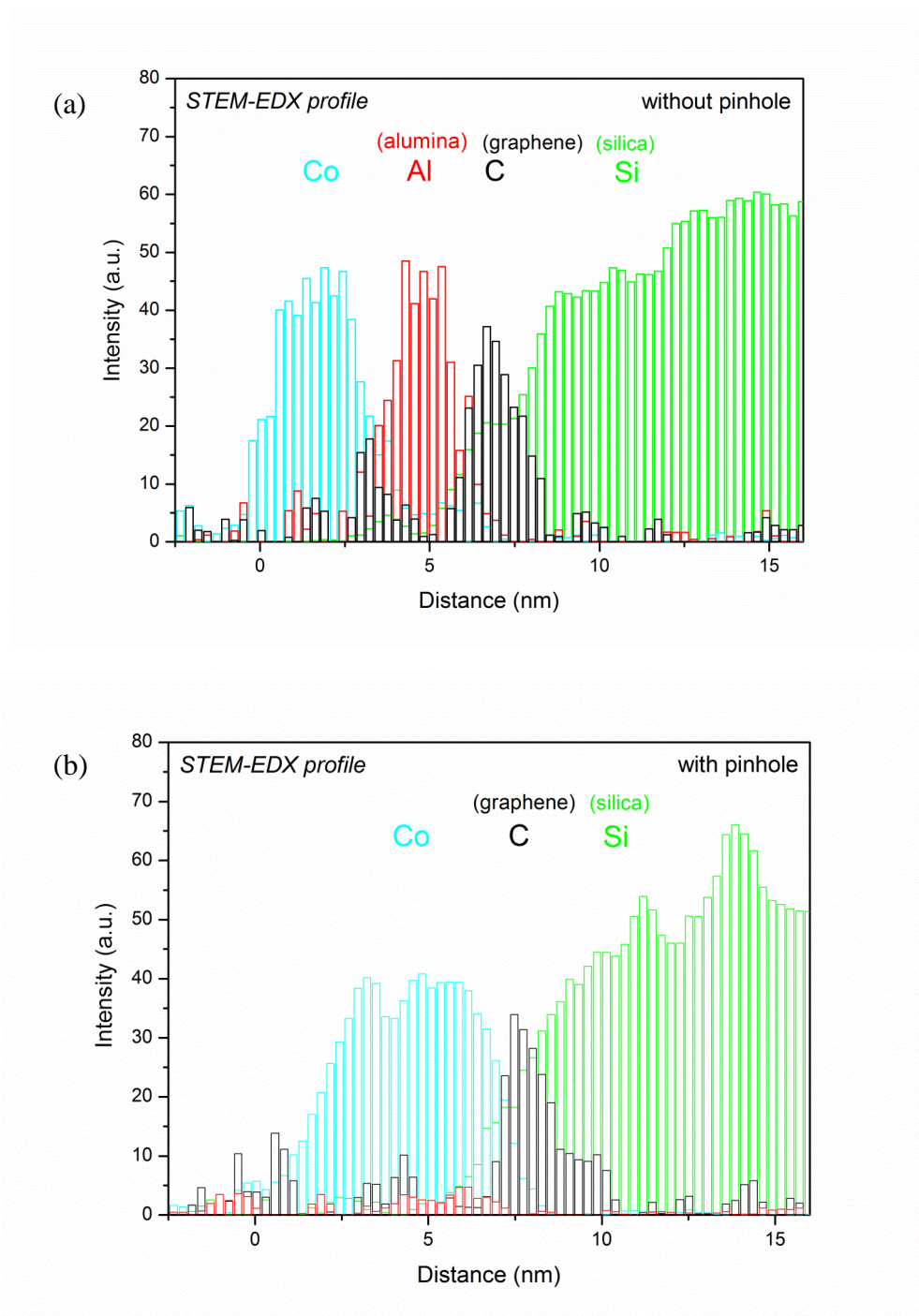


Figura 4. 17 - Análise química das interfaces Co/Al₂O₃/grafeno/SiO₂ através de perfis de EDX da amostra com barreira de 1 nm nas regiões (a) com *pinholes* e (b) sem *pinholes*.

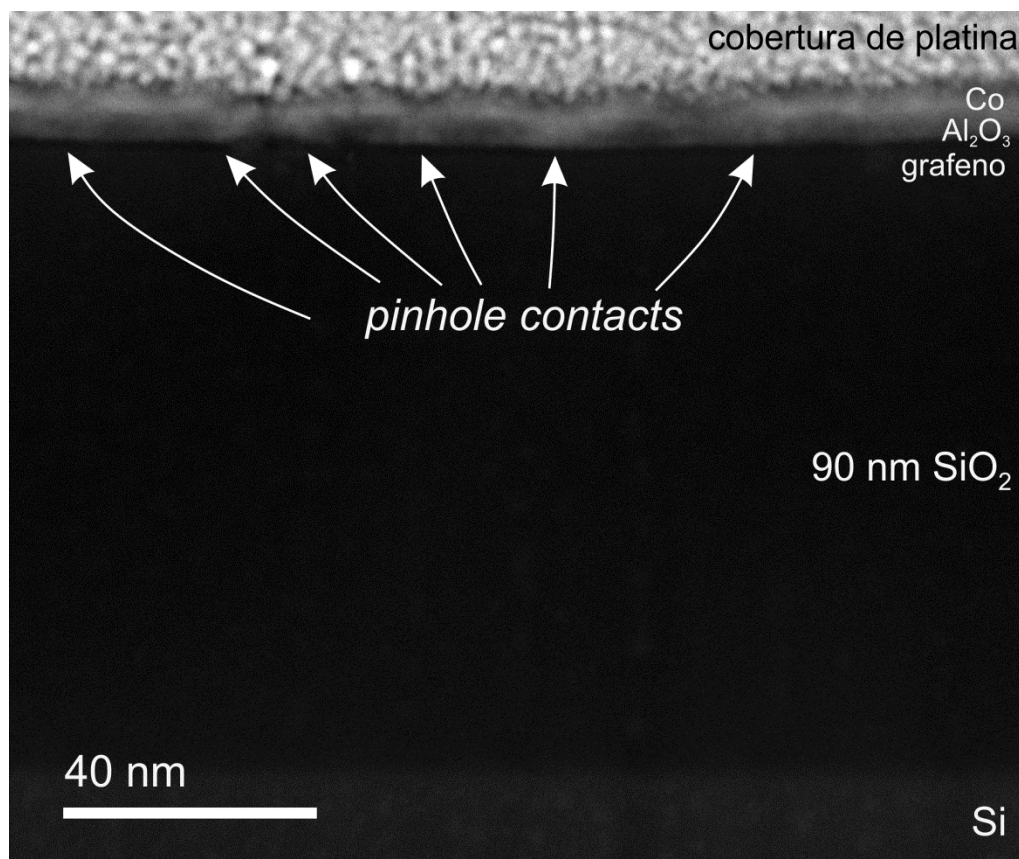


Figura 4. 18 – Grande extensão de pinholes observados por STEM em amostra com barreira de espessura nominal de 1 nm de Al₂O₃.

Por fim, é importante salientar que as imagens de STEM apresentadas neste trabalho não mostram de forma clara a estrutura de camada ou camadas das amostras de grafeno(s). A forma mais simples de obter tal caracterização é apresentada nas análises apresentadas via TEM, nas quais a(s) camada(s) de grafeno são visualizadas por contraste de fase tipo Fresnel. O número de camadas é obtido através da contagem das regiões escuras entre as franjas claras. Neste caso, uma monocamada de grafeno é visualizada entre duas franjas claras [167-168]. A Figura 4.19 mostra uma análise de barreira de Al₂O₃ espessa sobre a superfície de uma tri-camada de grafeno. Outro ponto importante refere-se a degradação dos sistemas de C durante a aquisição dos dados. Dependendo da energia do feixe de elétrons, corrente e tempo de exposição, danos na estrutura começam a ocorrer dentro de uma janela temporal de alguns minutos. As ondulações observadas nas camadas de grafeno na Figura 4.19 são resultantes da interação da estrutura com o feixe de elétrons a 300 keV.

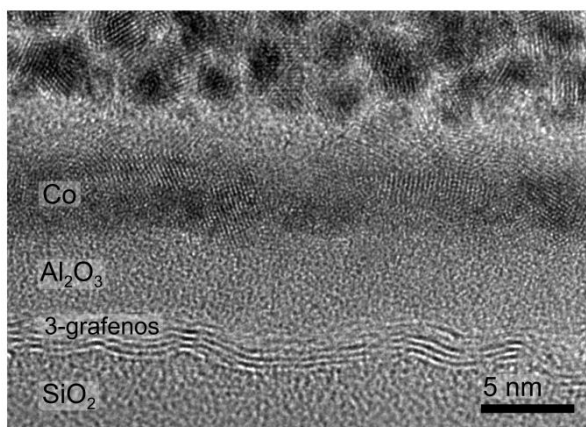


Figura 4. 19 - Imagem de TEM convencional possibilitando a visualização das camadas de grafeno.

4.5 FABRICAÇÃO DOS MICRO/NANOCONTATOS

Nas seções anteriores desse Capítulo, foram mostrados resultados de fabricação e caracterização dos grafenos esfoliados mecanicamente e da influência dos materiais que necessitam ser depositados sobre este para a construção dos nanodispositivos .

Como já comentado nos Capítulos anteriores desta tese, para que a injeção de spin seja eficiente, é necessário que o contato ferromagnético construído no grafeno seja o mais estreito possível. São necessários quatro contatos para se realizar a medida elétrica não-local. Dois contatos para a injeção da corrente spin-polarizada e dois contatos para a detecção da diferença de potencial gerada. Como os quatro contatos necessitam ser contruídos em cima do grafeno e são de larguras da ordem de 100 a 500 nm, utilizou-se técnicas de nanolitografia por feixe de elétrons. Este Capítulo apresentará os resultados obtidos na construção dos micro/nanocontatos necessários para a fabricação dos dispositivos a base de grafeno para o estudo da relaxação de spin nesse material. Serão apresentados os passos de construção do dispositivo e os resultados de otimização de cada etapa do processo.

4.5.1 Design do Dispositivo – GDSII

Para a construção dos dispositivos, foi utilizada a litografia de feixe de elétrons, cujos detalhes experimentais foram discutidos no Capítulo 3. Nesta subseção, serão tratados alguns aspectos de execução da técnica e de *layout* do dispositivo.

Inicialmente, os dispositivos foram projetados no *software NanoSuite* da empresa *Raith GmbH*, através de interface para o formato GDSII. Tal formato é um dos mais utilizados na escrita direta via litografia por feixe de elétrons e/ou ions. Neste caso, o padrão de dados é considerado como uma "biblioteca" de "células". As células podem conter objetos geométricos, como polígonos (fronteiras), caminhos e outras células. A cada objeto, são atribuídos "camadas" do desenho. Diferentes camadas normalmente representam diferentes etapas de processamento para a exposição de cada desenho separadamente [169]. Neste trabalho, a maioria dos dispositivos foram projetados em quatro camadas, sendo a primeira referente aos padrões de alinhamento.

Em relação às etapas de alinhamento, foram realizados alinhamentos globais, considerando referências naturais dos substratos e, posteriormente, alinhamentos locais, utilizando marcações previamente litografadas em uma primeira etapa. Na prática, os alinhamentos locais são responsáveis pelo casamento das estruturas do dispositivo no grafeno, bem como pelo alinhamento entre camadas. Para esse tipo de alinhamento, é necessário fornecer ao programa marcações pré-determinadas, que serão utilizadas para correção da rotação e do posicionamento da amostra com relação ao desenho projetado. Em geral, utilizam-se cruces de alinhamento, previamente fabricadas por um processo anterior de litografia ou fabricadas por desbaste do substrato, utilizando FIB. A Figura 4.20 (a) mostra uma micrografia de uma cruz de alinhamento fabricada via FIB para as duas primeiras amostras construídas para este trabalho. Porém, a maioria das amostras foram executadas utilizando uma primeira etapa de litografia de elétrons para fabricação das marcações. Foram fabricadas pelo menos três cruces de alinhamento em cada amostra via *lift-off*, utilizando deposições de Au(25 nm)/Ti(5nm) por *magnetron sputtering*. A Figura 4.20 (b) mostra uma microscopia ótica de uma cruz revelada, situada no centro de outra maior. A Figura 4.20 (c) mostra a imagem da cruz maior (após o *lift off*) e (d) da cruz menor (apenas revelada, PMMA), ambas obtidas por MEV.

Sendo assim, o projeto padrão de dispositivo utilizado corresponde a quatro camadas em hierarquia pré-definida, sendo necessárias quatro exposições ao feixe de elétrons e três processos de *lift-off*: deposição das cruces de alinhamento; deposição dos contatos ao grafeno; e deposição dos *pads* para *wirebonder*. A Figura 4.21 apresenta o desenho esquemático das camadas previamente projetadas. Nota-se que a distância entre os contatos de injeção de corrente e os contatos de medida de tensão foram ajustados a dimensões entre 1 e 3 μm . As larguras dos contatos neste tipo de dispositivo, conforme já discutido, são diferentes.

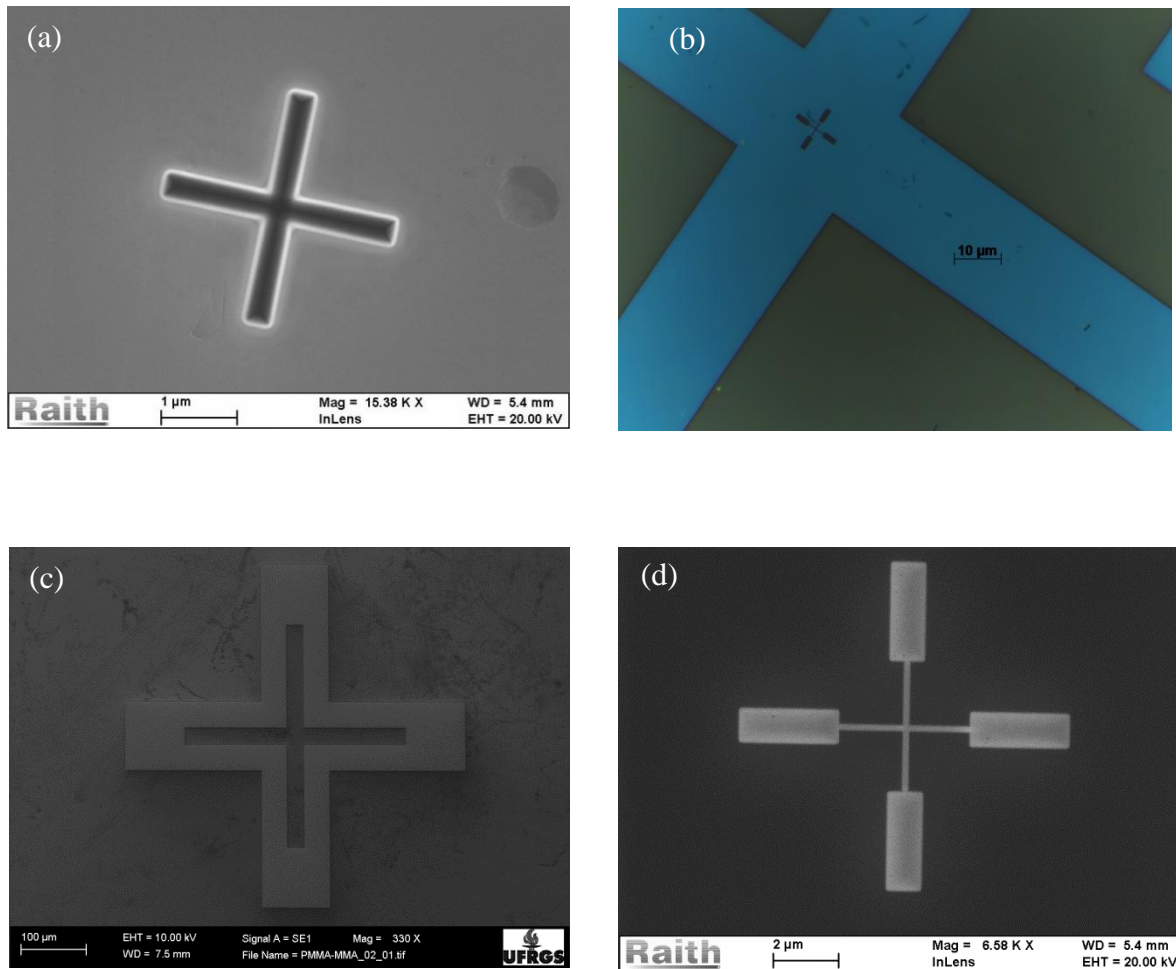


Figura 4. 20 - Microscopias das cruzeiras de alinhamento. (a) MEV de uma cruz de alinhamento fabricada via FIB. (b) Microscopia óptica de uma cruz de alinhamento, após a revelação. (c) MEV de uma cruz de alinhamento no centro da uma cruz maior, após o *lift off* e (d) MEV de uma cruz de alinhamento revelada.

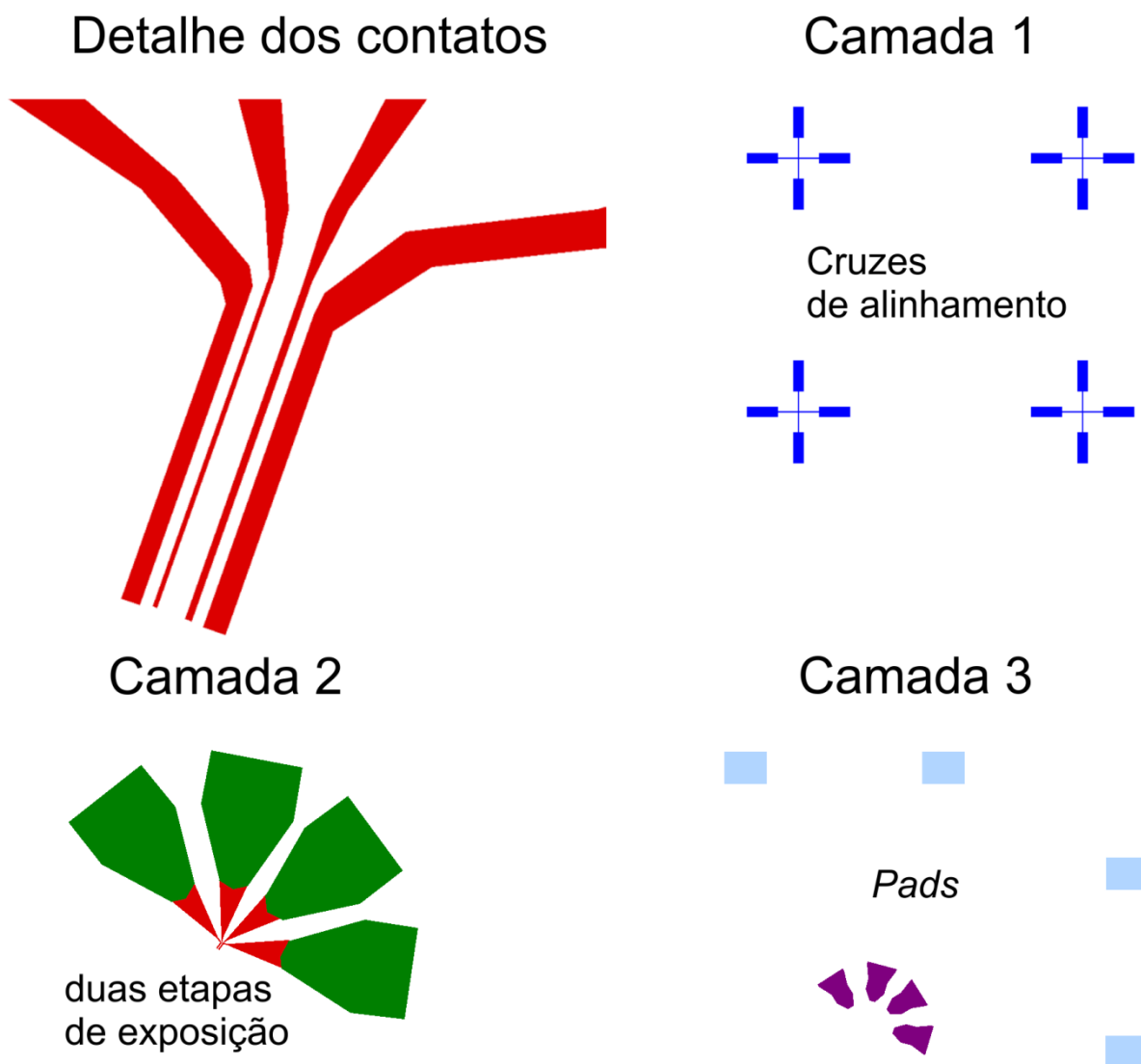


Figura 4. 21 - Desenho esquemático das camadas previamente projetadas.

4.5.2 Calibração e caracterização das camadas metálicas

Afim de se obter maior precisão e controle das deposições metálicas de contatos nos dispositivos, foram confeccionadas 10 amostras para deposição via *magnetron sputtering* e análise por RBS, TEM, STEM e EDS. Na Figura 4.22 alguns exemplos de imagens de amostras de calibração estão sendo mostradas, através de imagens de (a) TEM e (b) STEM.

A precisão da calibração tornou-se importante diante da necessidade do *lift off*, uma vez que um filme muito espesso pode dificultar a remoção ou até impedi-la. Tais imagens também foram importantes para a avaliação do *intermixing* entre as interfaces de dois filmes.

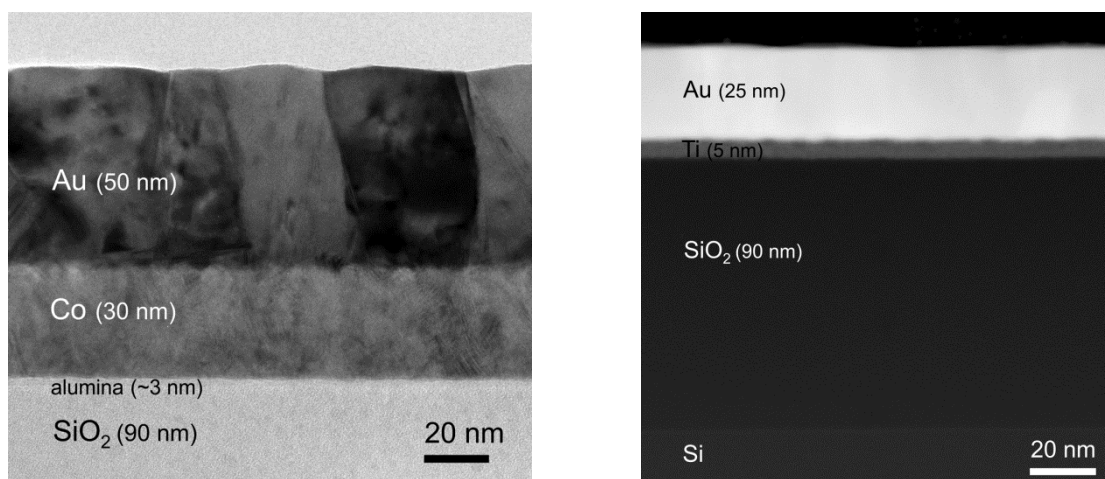


Figura 4. 22 – (a) Imagem de TEM convencional de uma amostra de Au(50nm)/Co(30nm)/Al₂O₃(~3nm)/SiO₂(90nm)/Si. O Al₂O₃ foi depositado via evaporação térmica resistiva e oxidado em CNTP. (b) imagem de STEM de Au(25nm)/Ti(5nm)/SiO₂(90 nm)/Si.

4.5.3 Litografia por feixe de elétrons

Conforme os procedimentos apresentados no Capítulo 3, os dispositivos foram contruídos utilizando três etapas de *lift-off*, via litografia por feixe de elétrons: uma etapa para a construção das cruzes de alinhamento, outra para os contatos sobre os grafenos e a terceira para a construção dos *pads* (serão mostrados e discutidos ainda neste Capítulo).

Um dos pontos sensíveis do processo de *lift-off* refere-se à aderência das camadas depositadas, bem como a indesejável deposição lateral na região litografada. Como resultante, a estrutura depositada pode ser arrancada ou a camada lateralmente depositada permanecer junto à estrutura (Figura 4.23). Diferentes estratégias podem ser adotadas para otimizar o processo, tais como diminuir a energia do feixe de elétrons, utilizar sistemas com dupla camada, otimizar a espessura do polímero e dose de exposição, bem como limitar a espessura do filme depositado. Recomenda-se o uso de técnicas de deposição direcionais, tais como evaporação térmica resistiva ou via feixe de elétrons. O uso de *magnetron sputtering* convencional não é recomendado, embora seja possível utilizá-lo, controlando a espessura do filme em relação à espessura da camada polimérica. Sendo assim, foi necessário um detalhado processo de otimização dos processos utilizados neste trabalho. Alguns resultados são apresentados a seguir.

No total, foram 15 amostras-teste sensibilizadas através de litografia por feixe de elétrons, utilizando inicialmente padrões de cruzes e, posteriormente, padrões semelhantes à estrutura dos dispositivos do trabalho. Cada uma das amostras teve em torno de 9 a 12 estruturas sensibilizadas com diferentes doses de exposição, entre 130 e 430 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

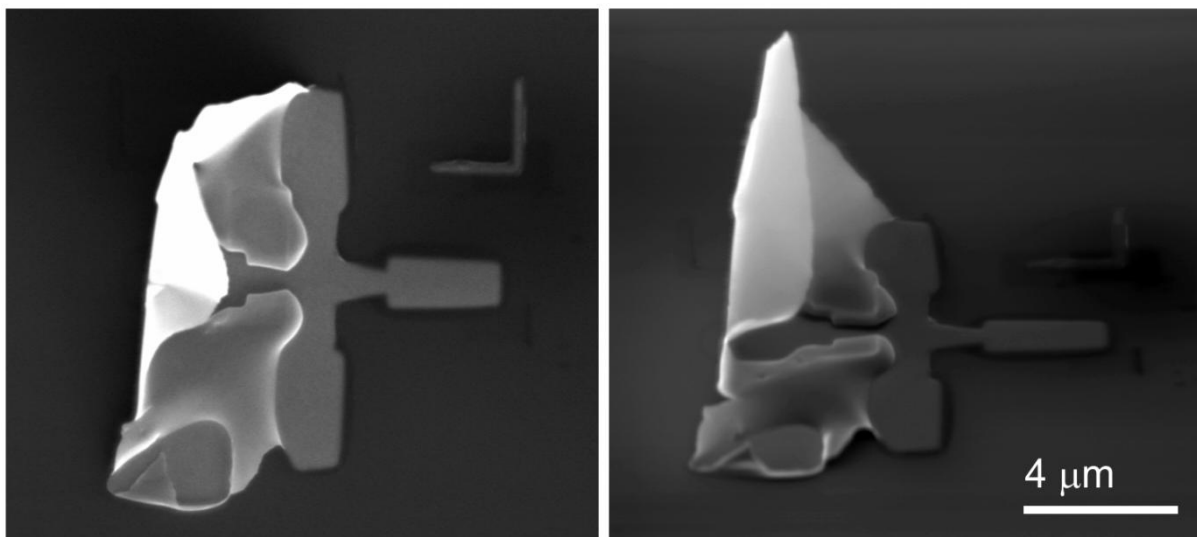


Figura 4. 23 - MEV de uma estrutura após *lift off*, mostrando a camada de deposição lateral aderida à estrutura. À direita: microscopia realizada em ângulo de 50°.

4.5.4 Otimização do processo com camada única de PMMA

Cinco amostras foram construídas para otimização do processo com camada única de PMMA 950k u.m.a. Foram realizados testes em duas espessuras diferentes de PMMA, 100 nm e 240 nm. Inicialmente, testes de dose na camada de PMMA de 240 nm foram executados. A Figura 4.24 apresenta algumas das imagens de microscopia óptica dos testes realizados, referentes à revelação e à estrutura depositada de Au(25nm)/Ti(5nm) após o *lift off*. Pode-se observar que a revelação completa da estrutura acontece para doses acima de 270 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Tal sensibilidade é especialmente relevante para as regiões mais finas da estrutura. O *lift off* dessas regiões apresenta bons resultados a partir de 290 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Por outro lado, doses elevadas, a partir de 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (não apresentado) provocam alargamento das estruturas litografadas. Cabe salientar, que a espessura total de metal depositado na estrutura revelada foi de 30 nm, compatível com a espessura do polímero de 240 nm.

A Figura 4.25 apresenta uma comparação do processo de revelação e *lift off* para amostras de camada única de PMMA com espessuras diferentes, 240 e 100 nm. Pode-se observar claramente que a dose limiar para o processo de litografia com PMMA de 100 nm é

menor do que com 240 nm de espessura. Enquanto doses de $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ não são suficientes para a total revelação das estruturas mais finas no PMMA de 240 nm, tais doses já apresentam bons resultados para o PMMA de 100 nm. Entretanto, o uso de PMMA menos espesso, neste caso, 100 nm, implica na maior limitação da espessura de metal depositado. Tal fato é especificamente mais relevante quando se utiliza técnicas de deposição não direcionais, tais *magnetron sputtering*, possibilitando a formação de deposição lateral na região litografada e, por consequência, a não remoção de partes do filme depositado ou mesmo a remoção total da estrutura. Para minimizar esse efeito, foram seguidos dois caminhos: o primeiro foi diminuir a tensão do feixe de elétrons e, o segundo, a utilização de dupla camada polimérica (próxima subseção). Ambas abordagens têm como objetivo a maior abertura do polímero na região inferior, próxima ao substrato, provocando a formação de um *undercut*, diminuindo, assim, a possibilidade de deposição lateral.

No uso de tensões mais baixas, a maior probabilidade de espalhamento dos elétrons com os átomos do polímero, provoca um forte desvio do feixe de elétrons conforme o mesmo penetra na camada de PMMA. Neste caso, a projeção lateral do feixe na região mais profunda da camada polimérica (próxima ao substrato) é maior, implicando na exposição de uma área mais larga, provocando, assim, a formação de *undercut* após a revelação. A Figura 4.26 mostra uma amostra de PMMA 240 nm sensibilizada com feixe de elétrons com tensões de 10, 15 e 20 kV. Esta imagem apresenta a comparação de estruturas litografadas com a mesma dose de $290 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Os resultados são satisfatórios para ambas tensões de 20 e 15 kV. Para a tensão de 10 kV, há um evidente alargamento da estrutura litografada, devido ao excessivo *undercut* e possível colapso da região superior do polímero.

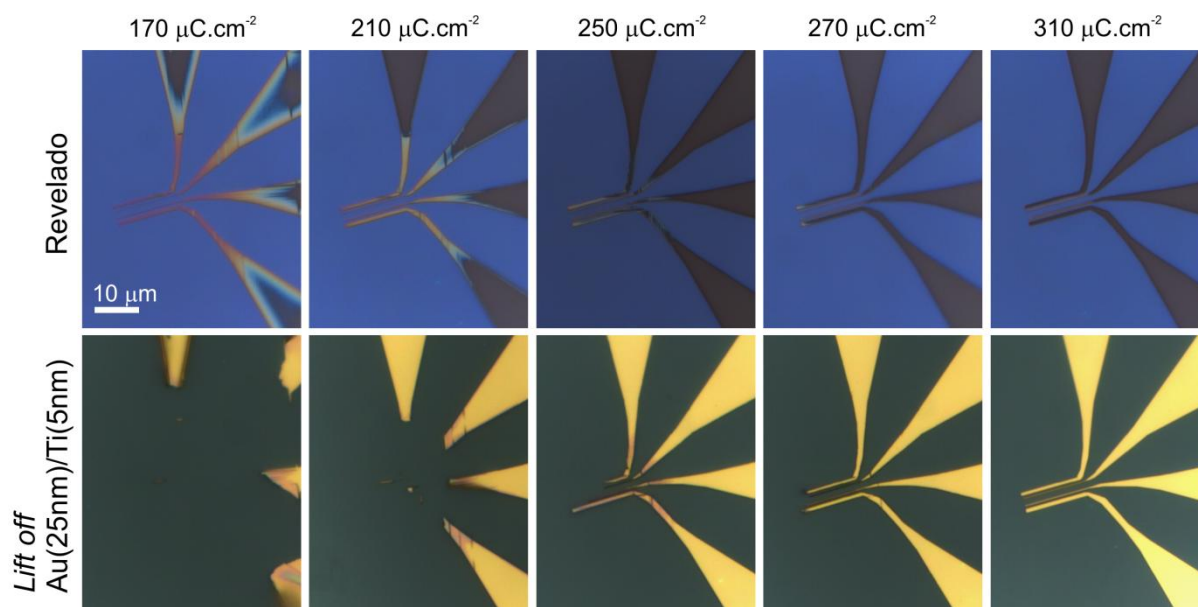


Figura 4. 24 - Imagens de microscopia óptica de estruturas litografadas em PMMA de 240 nm com diferentes doses de exposição.

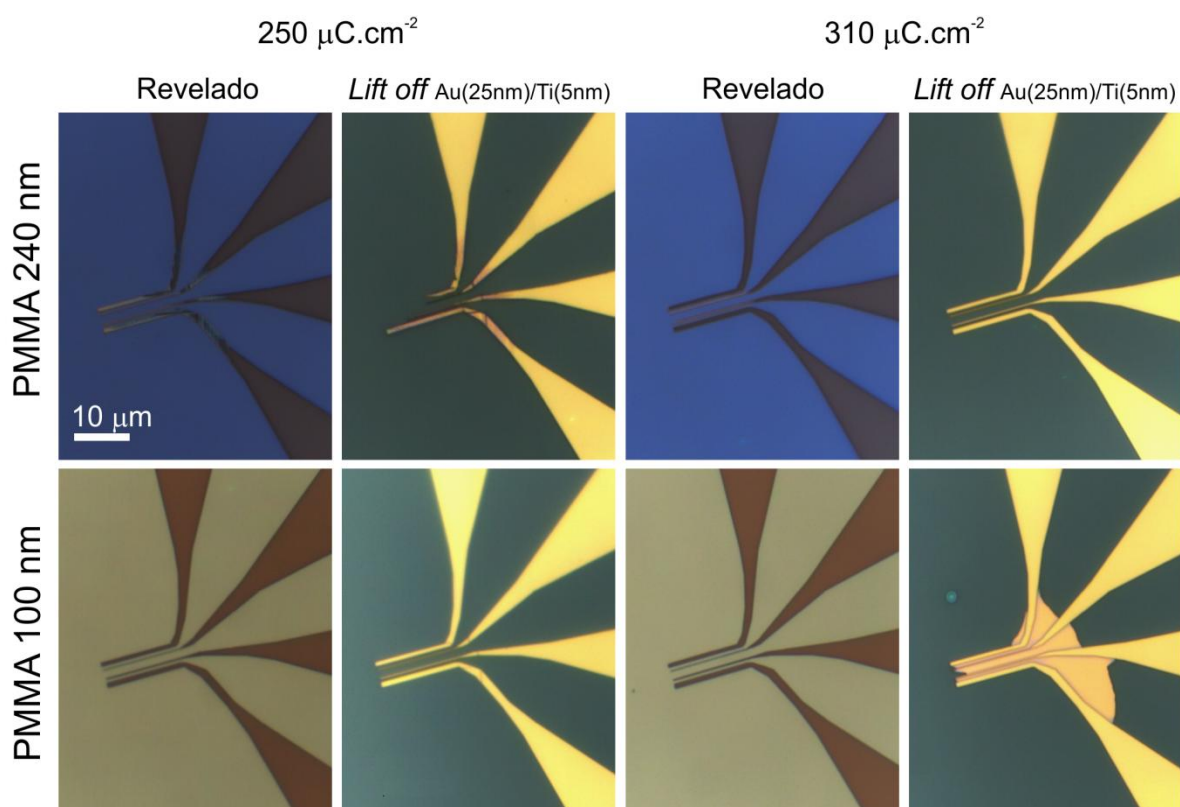


Figura 4. 25 -Comparação do processo de revelação e *lift off* para amostras de camada única de PMMA com espessuras de 240 e 100 nm.

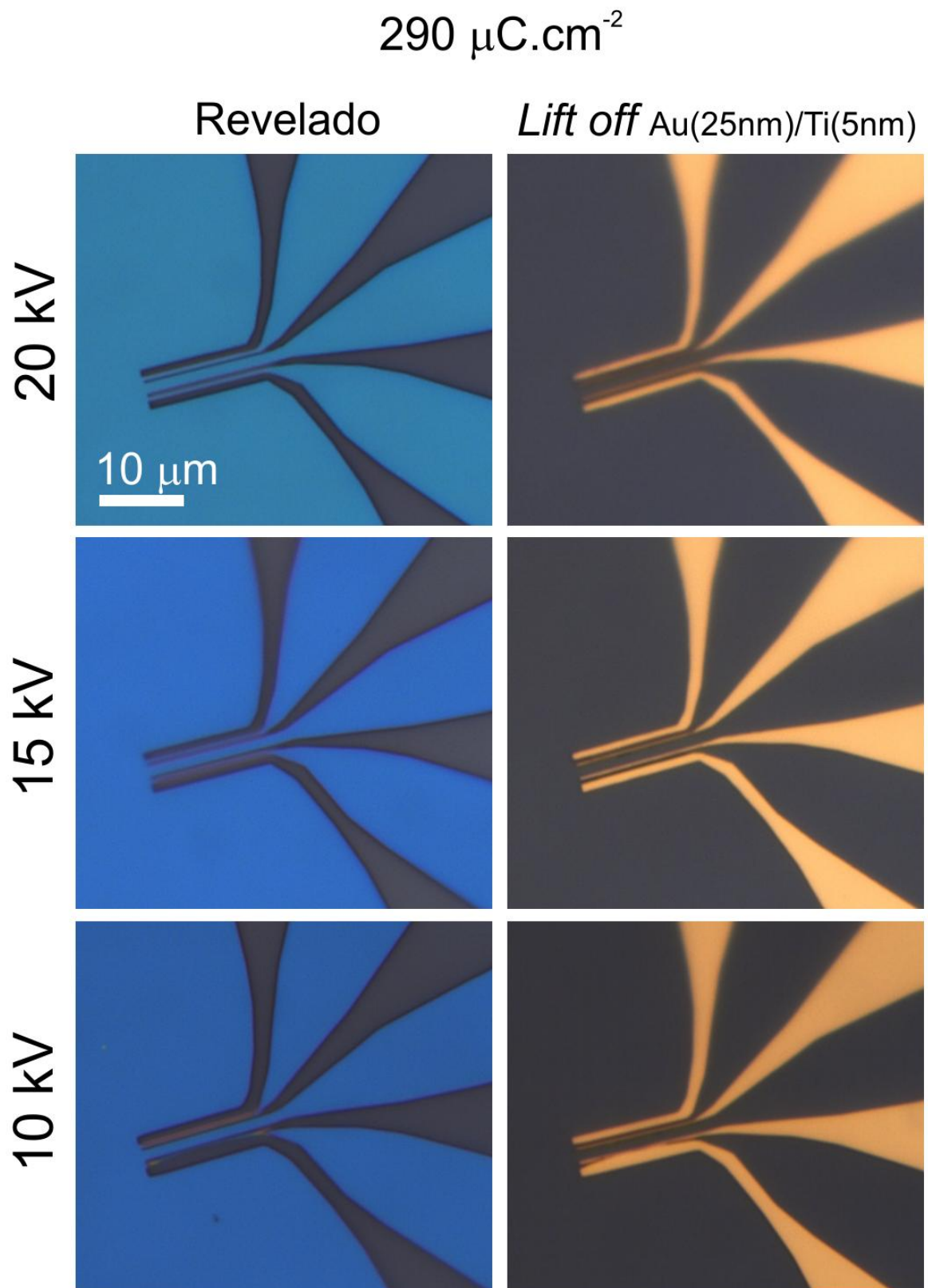


Figura 4. 26 – Amostra de PMMA de 240 nm litografada com feixe de elétrons com tensões de 20, 15 e 10 kV.

4.5.5 Otimização do Processo com camada dupla PMMA/PMMA-MMA

A utilização de dupla camada de polímero no processo de litografia pode auxiliar de forma significativa a execução de etapas de *lift off*, minimizando a deposição lateral e aumentando o rendimento de dispositivos bem sucedidos.

Diversas amostras de teste foram construídas, utilizando camada externa de PMMA 950k u.m.a e interna de copolímero (PMMA/MMA (33%)). A camada interna tinha 240 nm de espessura e a externa 100 ou 240 nm. Após a sensibilização com diferentes doses, as amostras foram reveladas com tempos diferenciados, entre 15 e 50 s. Posteriormente, foram depositados Au(30nm)/Ti(5nm) via *magnetron sputtering* e realizado o *lif off*.

A Figura 4.27 apresenta imagens de MEV de alguns dos testes realizados. Neste caso, estruturas expostas com diferentes doses e reveladas por 20s. Pode-se observar a maior abertura (*undercut*) da camada inferior de copolímero (mais sensível do que a camada externa de PMMA). Quanto maior a dose de exposição ao feixe de elétrons, maior o *undercut*. Após a deposição metálica e a remoção das camadas de polímero, pode-se observar a plena formação da estrutura litografada, conforme o formato (máscara) da camada de PMMA externa. A utilização de filmes de PMMA menos espessos (100 nm) também resultou satisfatoriamente.

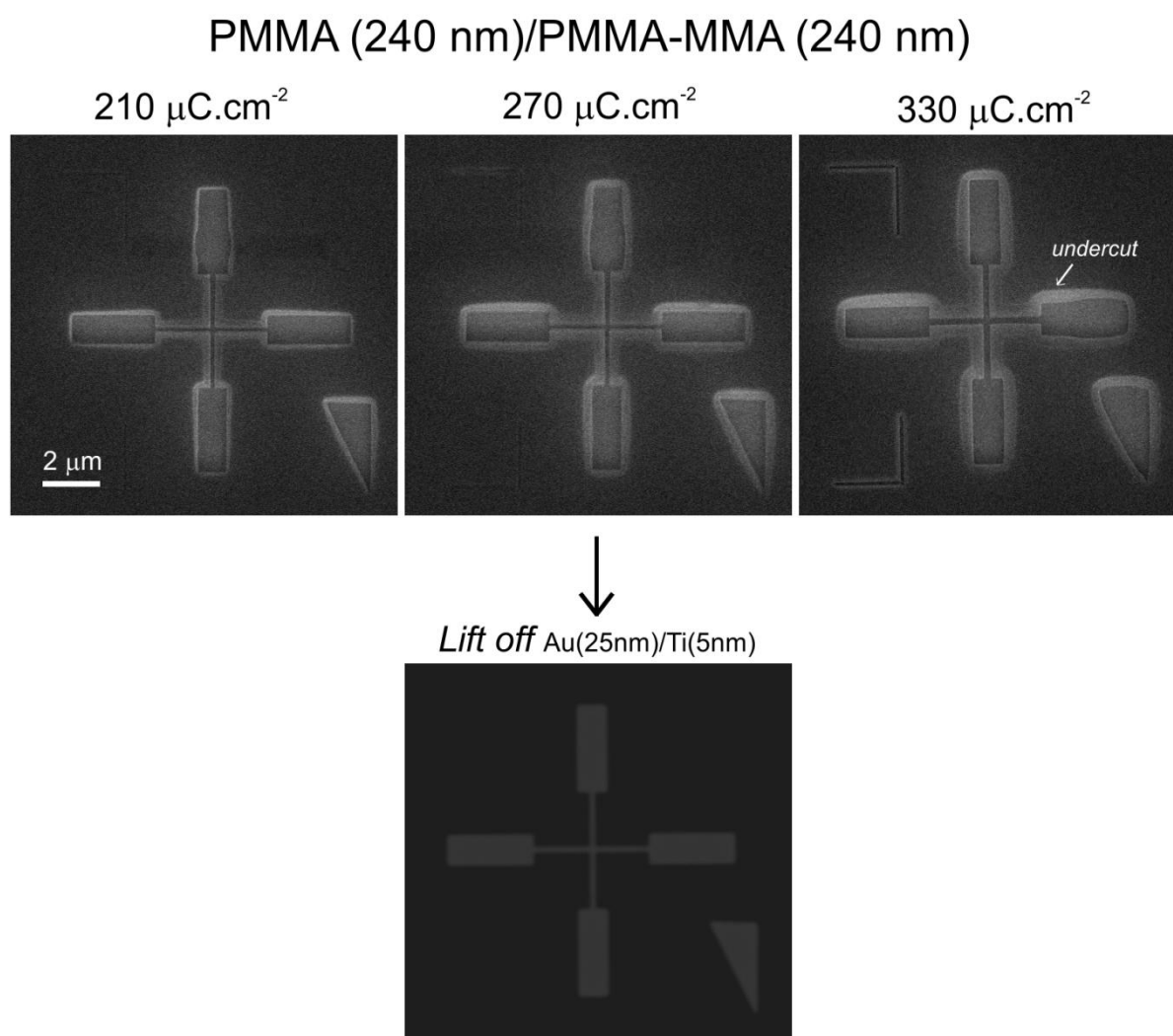


Figura 4. 27 - Testes de dose de exposição e *lift off* em sistemas com dupla camada PMMA/PMMA-MMA, revelados por 20s.

A utilização de dupla camada nos processos de nanofabricação é bastante crítica. Três importantes variáveis devem ser analisadas. Por um lado, o tempo de revelação é crucial na definição do *undercut*. Tempos longos, provocam uma abertura excessiva (Figura 4.28), prejudicando a estabilidade mecânica do sistema de dupla camada. Por outro lado, a utilização de tempos pequenos de revelação implica na necessidade de um aumento de dose, visando a total revelação da camada externa de PMMA. Este aumento de dose, por sua vez, torna a camada de copolímero ainda mais sensível, tal como observado na Figura 4.28. Uma possibilidade para a solução dessa questão é diminuir a espessura da camada de PMMA externa, necessitando, assim, de uma dose de exposição mais moderada. Entretanto, deve-se

cuidar com a estabilidade mecânica do sistema. Sendo assim, a melhor solução para a otimização, especialmente para estruturas fina (abaixo de 150 nm), é a utilização de sistemas de dupla camada com menores espessuras, encontrando arranjos de espessura entre as duas camadas que propiciem o uso de doses moderadas de exposição, tempos moderados de revelação e boa estabilidade mecânica.

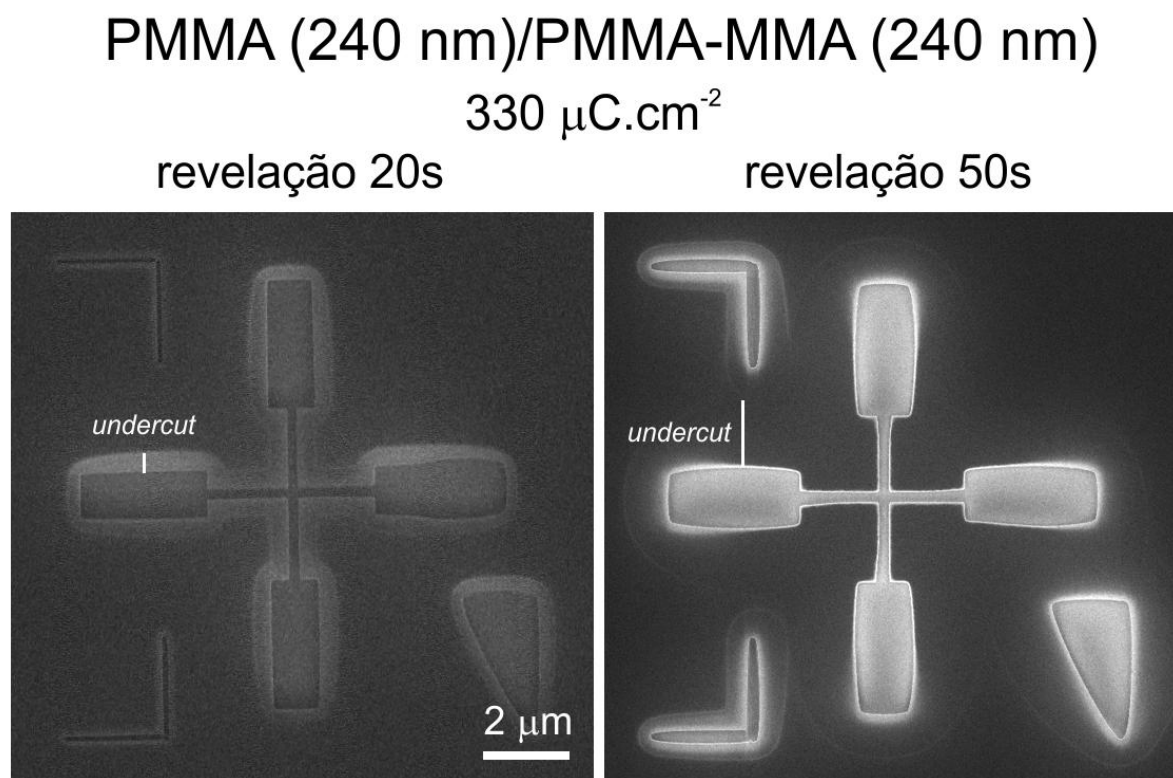


Figura 4. 28 - Imagens comparativas de MEV de estruturas expostas com a mesma dose, utilizando dupla camada, e reveladas em diferentes tempos.

A utilização de sistemas com dupla camada neste trabalho foram limitadas, uma vez que o sistema com grande *undercut* resultou, em boa parte das amostras, no colapso das estruturas. Um dos fatores importantes refere-se à dimensão pequena das estruturas litografadas, assim como a proximidade das mesmas, resultando na instabilidade mecânica das camadas poliméricas (Figura 4.29). Mesmo assim, alguns dispositivos foram construídos com êxito. Novos testes com sistemas de diferentes espessuras devem ser realizados para a total otimização da técnica nas estruturas deste trabalho.

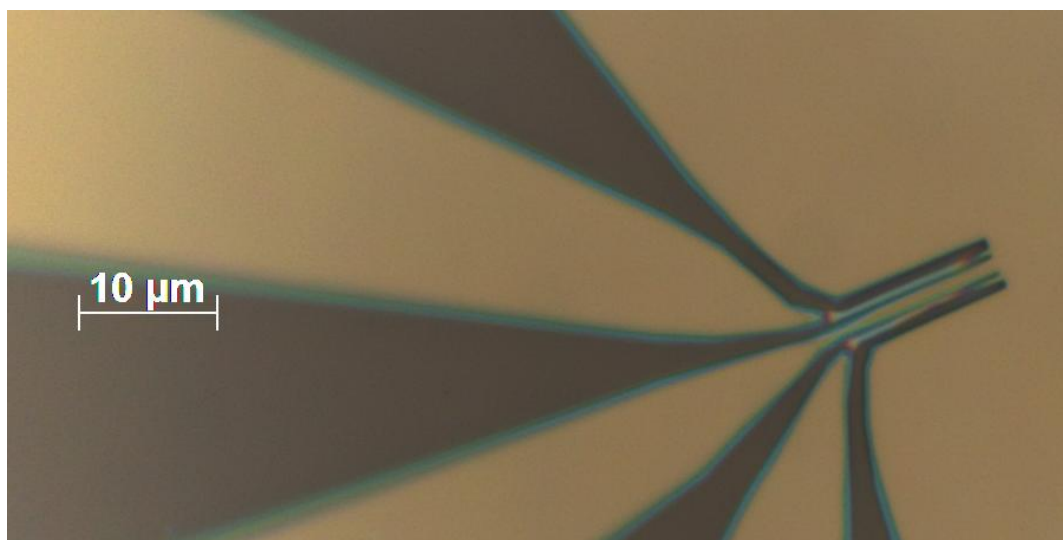


Figura 4. 29 - Microscopia óptica de uma estrutura revelada de dupla camada, mostrando a instabilidade mecânica do sistema devido ao extenso *undercut*.

4.5.6 Dispositivos sobre o grafeno

O primeiro contato construído consistiu em um contato simples, onde todos possuíam a mesma largura. Serviram para testar a revelação e os alinhamentos, servindo de base para a construção dos contatos para o estudo da spintrônica.

A Figura 4.30 mostra uma imagem de MEV de um grafeno selecionado para fabricação de nanocontatos. A Figura 4.31 (a) mostra o *design* construído para a sensibilização da amostra, com quatro contatos. Após a exposição e revelação do padrão no PMMA, observa-se o correto alinhamento do processo. A Figura 4.31 (b) e (c) mostra imagens de microscopia óptica do padrão revelado sobre o grafeno. A etapa seguinte consiste na deposição das camadas metálicas e a posterior remoção do polímero.

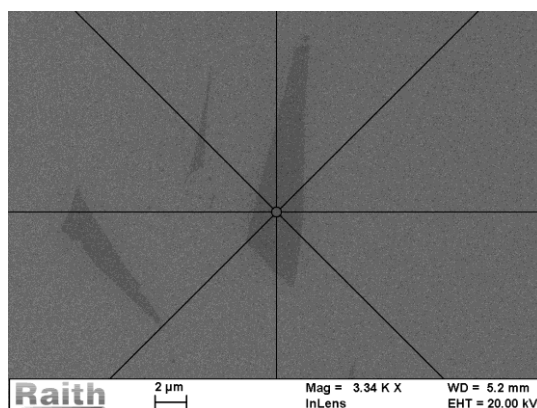


Figura 4. 30 - Microscopia eletrônica de varredura de um dos grafenos selecionados para a confecção dos contatos elétricos via litografia por feixe de elétrons.

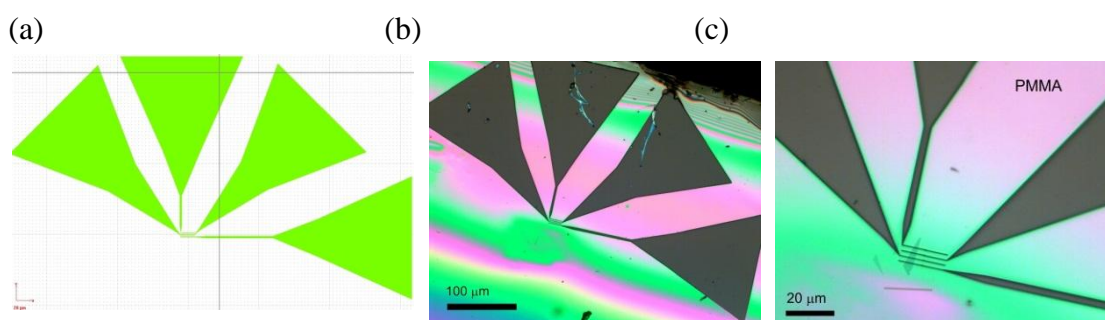


Figura 4. 31 – Desenho construído com o software NanoSuite para sensibilização da amostra pelo feixe de elétrons (as partes em verde são as que serão sensibilizadas). Imagens de microscopia óptica dos contatos construídos sobre o grafeno. (a) imagem na íntegra. (b) maior magnificação para mostrar as linhas de contato.

Como já foi mencionado neste trabalho, os contatos ferromagnéticos construídos via litografia por feixe de elétrons, necessitam ser nanométricos, espaçados por poucos micrometros e o contato injetor de spin deve ser o mais estreito possível. Além destas necessidades, questões como aderência e o método de deposição também têm um papel importante na construção do dispositivo. Conforme discutido na subseção anterior, problemas relativos à deposição lateral e aderência são recorrentes e otimizações nos processos de fabricação devem ser elaborados. Especificamente, tal como já discutido na subseção 4.2.4, o grafeno não apresenta forte interação com as camadas depositadas diretamente em sua superfície, prejudicando a aderência dos contatos durante os processos de

fabricação. Neste caso, o efeito da deposição lateral pode repercutir na retirada dos contatos mais finos durante o processo de *lift off*. O resultado é que o filme, que deveria aderir, é arrancado junto ao filme excedente durante o *lift off*. A Figura 4.32 (a) apresenta uma imagem de MEV de uma amostra onde foram depositados contatos transparentes de Co (30nm) (sem barreira túnel), sendo utilizado o processo de camada simples de PMMA (240 nm). Após o *lift off*, apenas o contato mais largo (500 nm) permaneceu. É possível notar a má qualidade (rebarbas) das bordas dos contatos através de imagens de AFM (Figura 4.32(b)).

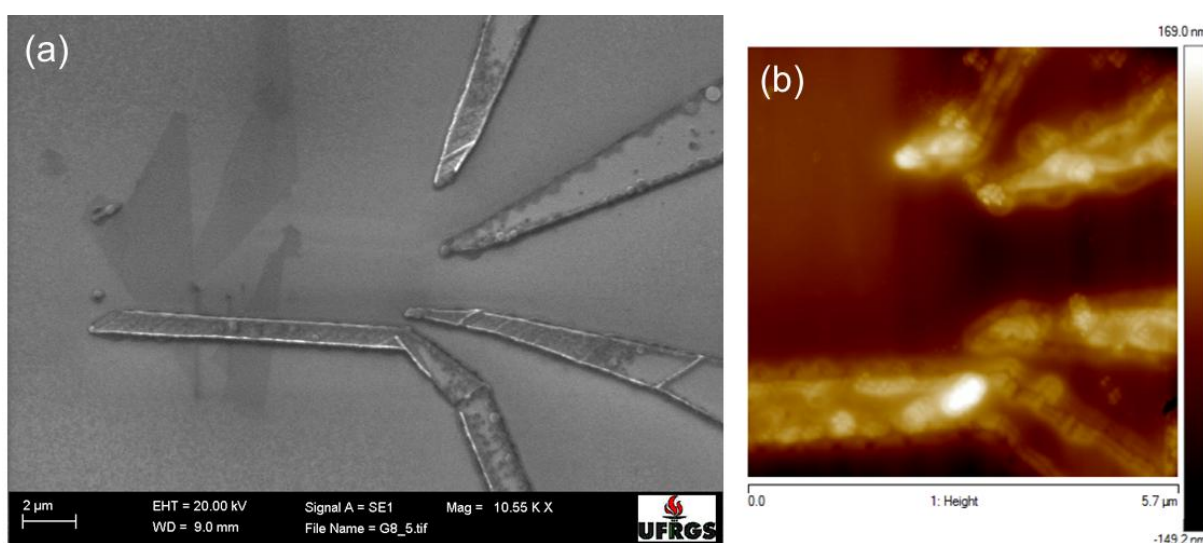


Figura 4. 32 – Microscopia de uma amostra de grafeno com contatos transparentes de Co. (a) MEV. (b) AFM.

A partir de um sistemático trabalho de otimização de todas as etapas de fabricação, uma série de dispositivos foram confeccionados e inspecionados. As principais etapas podem ser resumidamente nominadas:

- i) esfoliação micromecânica do grafite;
- ii) identificação dos potenciais grafenos (monocamadas) via microscopia óptica;
- iii) caracterização por espectroscopia Raman;
- iv) deposição da camada de barreira túnel;
- v) marcação de coordenadas globais da amostra;
- vi) fabricação das cruzes de alinhamento;
- vii) marcação das coordenadas locais do grafeno;
- viii) elaboração do *design* do dispositivo;
- ix) deposição de camada(s) de PMMA e exposição via feixe de elétrons;

- x) processo de revelação e inspeção;
- xi) deposição da camada metálica ferromagnética;
- xii) *lift off* e inspeção;
- xiii) deposição de camada de 800 nm de PMMA;
- xiv) exposição das camadas de *pads* macroscópicos;
- xv) revelação e inspeção;
- xvi) deposição de camada espessa de Au/Ti;
- xvii) *lift off* e inspeção;
- xviii) conexão elétrica via *wire bonding* de Au.

As Figuras 4.33, 4.34, 4.35 e 4.36 mostram alguns grafenos selecionados e seus respectivos dispositivos. A Figura 4.35 (a) apresenta uma imagem de MEV do grafeno, bem como as medidas de suas dimensões, apresentando cerca 22 μm de extensão. Após a fabricação do dispositivo, pode-se observar claramente dois conjuntos de contatos separados por 3 μm de distância, representando os contatos de injeção de corrente spin polarizada e os contatos para medida de tensão.

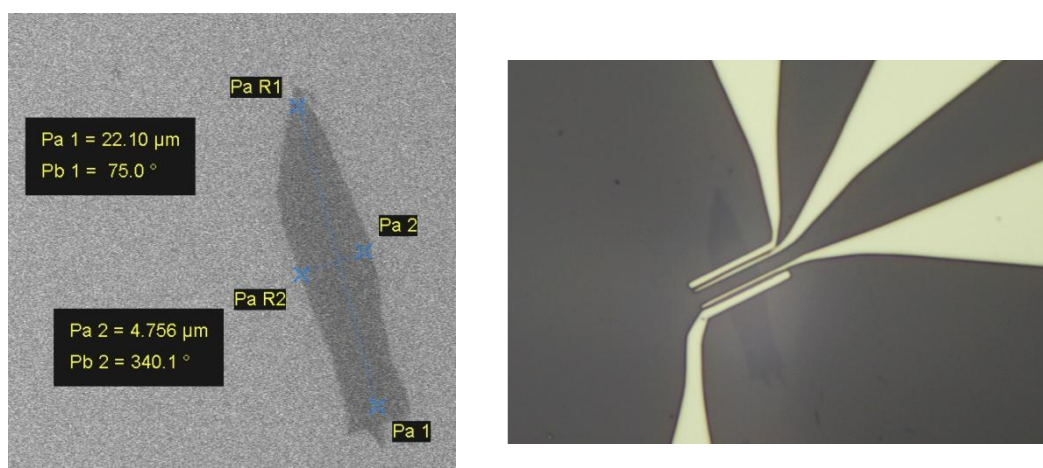


Figura 4. 33 - Imagens de microscopia. (a) MEV do grafeno. (b) microscopia óptica do dispositivo fabricado.

A Figura 4.34 apresenta outro grafeno selecionado, suas dimensões, assim como imagens de microscopia óptica da estrutura litografada após revelação e *lift off*. A partir da

imagem de MEV, pode-se observar pequenas elevações nas laterais dos contatos, resquícios de deposição lateral durante o processo de litografia com camada única de PMMA.

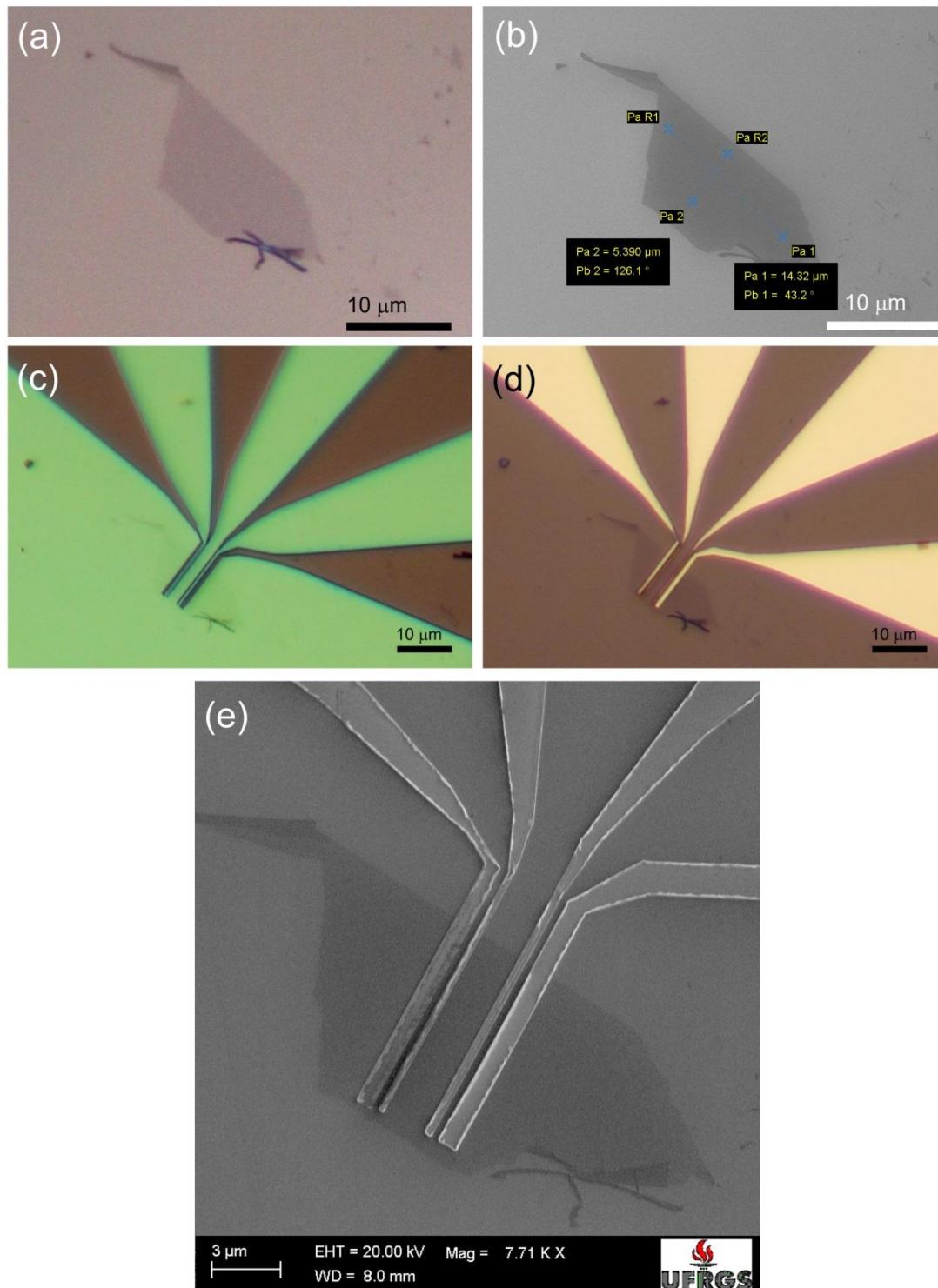


Figura 4. 34 — Contatos bem sucedidos de dispositivos contruídos utilizando apenas uma camada de PMMA. (a) Imagem de MEV do grafeno. (b) Imagem de microscopia óptica do contato revelado. (c) Imagem de microscopia óptica após deposição do filme de Co e *lift off*.(d) Imagem de MEV do contato pronto sobre o grafeno.

O próximo dispositivo apresentado (Figura 4.35) foi fabricado com processo de dupla camada de polímero. Pode-se observar o resultado do undercut na imagem de microscopia óptica (Figura 4.35 (c)). Neste caso, o processo de *lift off* foi bem sucedido.

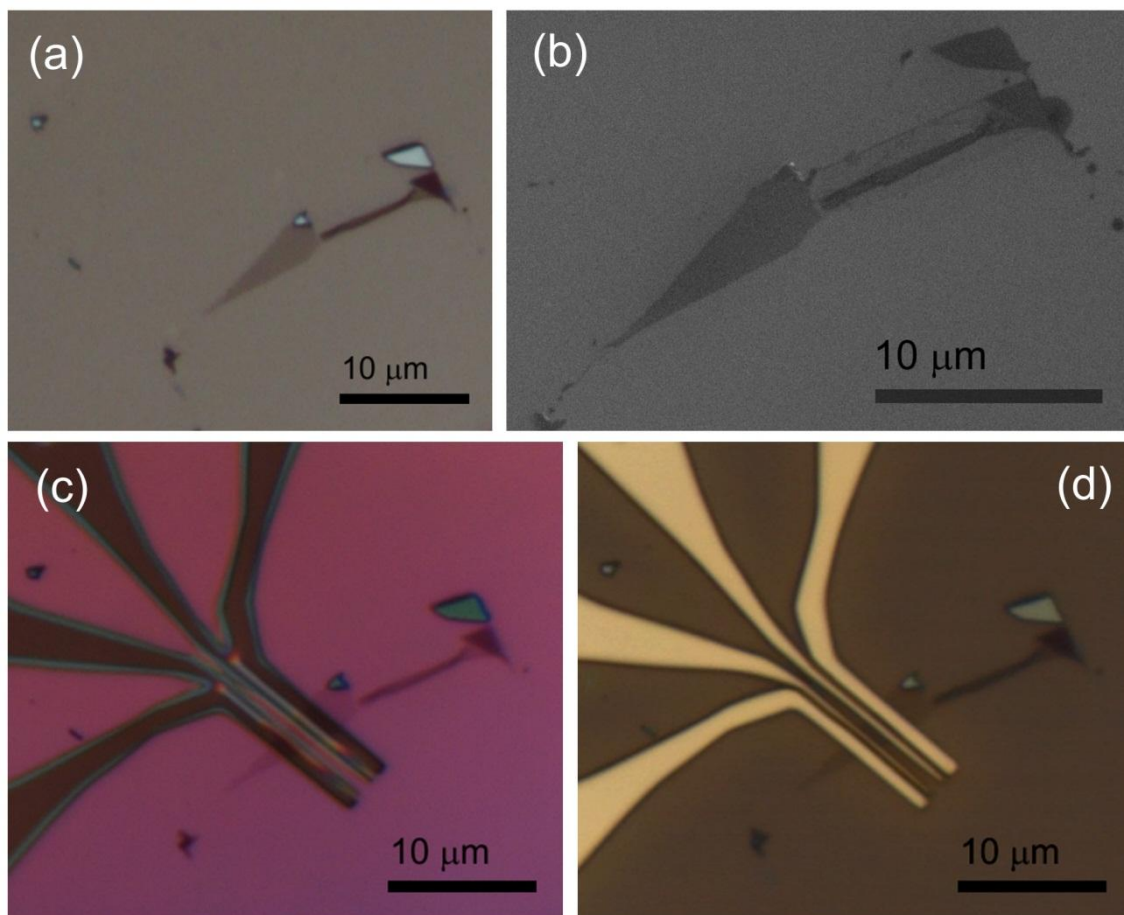


Figura 4. 35 – Imagens de dispositivo fabricado com processo de dupla camada. (a) MEV do grafeno. (b) microscopia óptica da estrutura revelada. (c) microscopia óptica dos contatos de Co após *lift off*.

O último dispositivo apresentado foi fabricado com camada única de PMMA e deposição de Co por MBE. A Figura 4.36 apresenta microscopias óptica e eletrônica dos contatos de Co após *lift off*, bem como uma visão geral do dispositivo completo, incluindo a conexão elétrica via *wire bonding*.

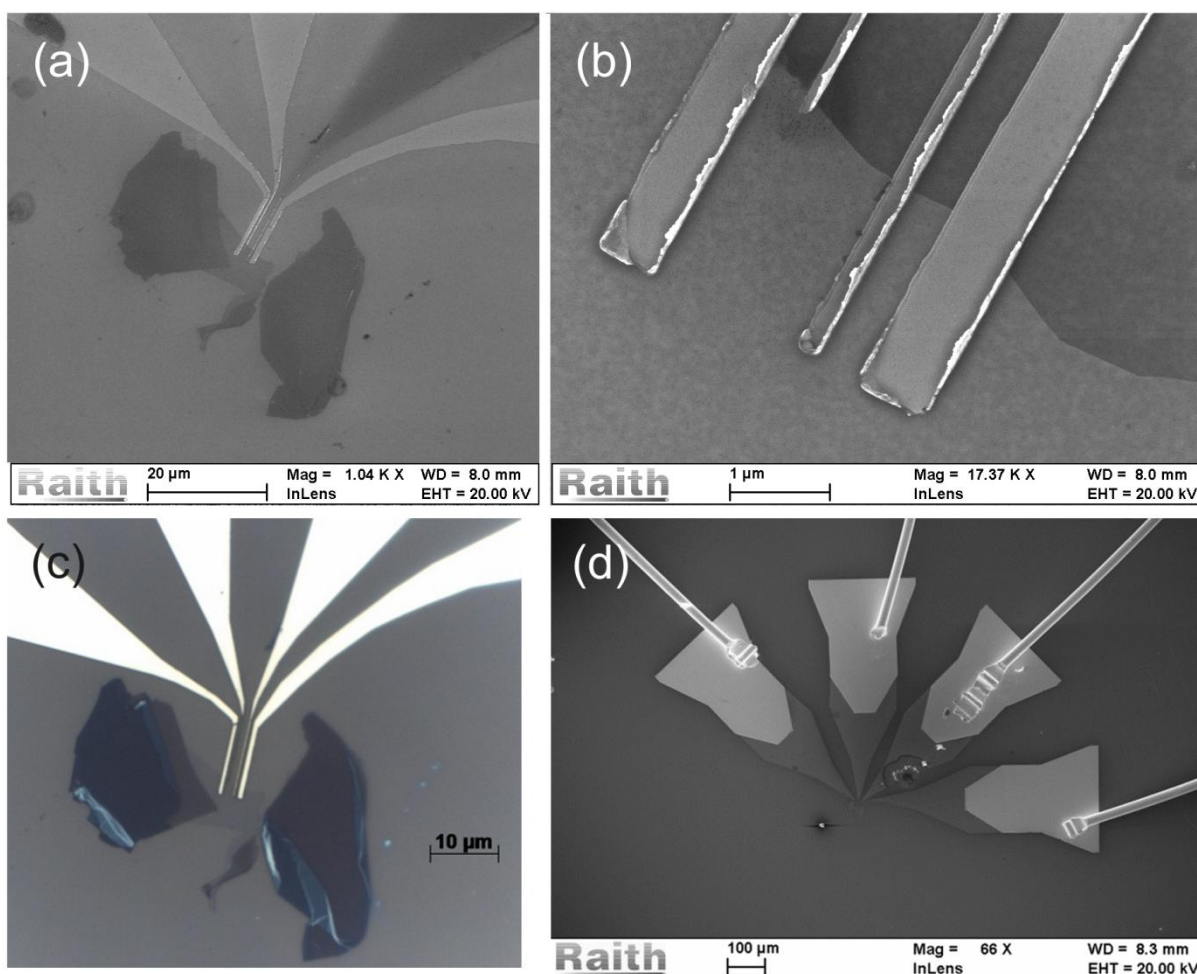


Figura 4. 36 - Imagens de contatos bem sucedidos (Co depositado por MBE). (a,b) MEV do contato de Co. (b) microscopia óptica do contato sobre o grafeno. (d) imagem de MEV de baixa magnificação mostrando o dispositivo completo, já com as conexões elétricas soldadas via *wire bonding*.

4.5.7 Dispositivos sob o grafeno

Outra configuração de dispositivo foi abordada neste trabalho, embora de forma simplificada. Nesta configuração, os contatos são primeiramente construídos sobre o substrato de SiO_2/Si e o grafeno é transferido sobre estes. Inicialmente, faz-se as etapas de fabricação do dispositivo, já discutidas nas subseções anteriores, diretamente no substrato, sem necessidade de processos complexos de alinhamento. Para facilitar o posterior processo de transferência do grafeno, um número maior de contatos pode ser fabricado, visando elevar a

probabilidade de sucesso na transferência. A Figura 4.37 mostra um dos dispositivos construídos, contendo oito contatos metálicos.

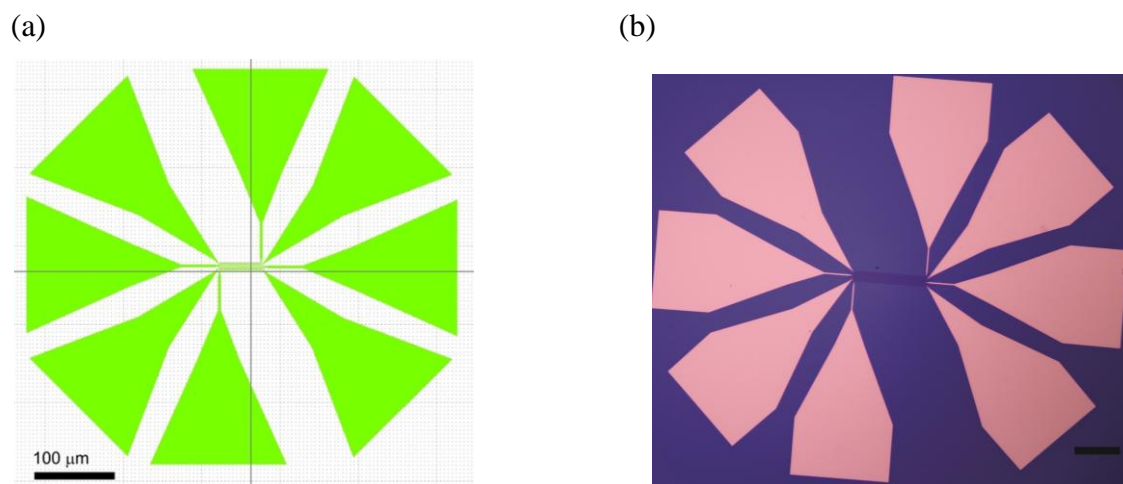


Figura 4. 37– Contatos metálicos construídos para a fabricação de dispositivo via transferência do grafeno. (a) *design*. (b) Contatos prontos após o *lift off*.

O processo de transferência é realizado com o auxílio de um filme de PMMA depositado sobre o substrato no qual o grafeno está aderido. O filme polimérico é então removido após lento ataque químico à camada de SiO₂ via banho em KOH (Figura 4.38). Devida à baixa aderência do grafeno ao substrato, este acaba aderido mais fortemente ao PMMA. O filme de PMMA contendo o grafeno é então colocado sobre o substrato contendo os contatos elétricos já fabricados. O processo de alinhamento do grafeno aos contatos é realizados de forma manual com o auxílio de um microscópio óptico e manipuladores. A Figura 4.39 mostra um dispositivo com grafeno transferido pelo método descrito.

A otimização do processo e testes dos dispositivos via transferência de grafeno ainda estão em andamento.

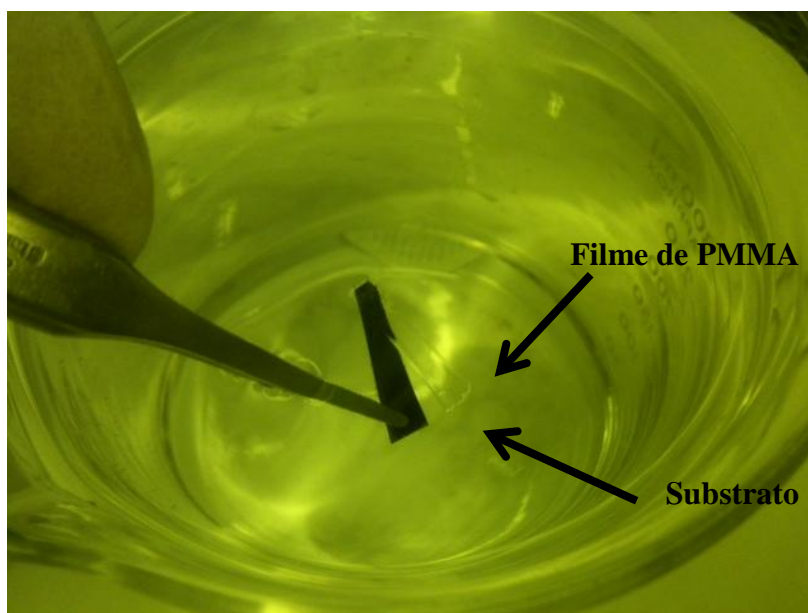


Figura 4. 38 – Processo de transferência do grafeno através de filme de PMMA.

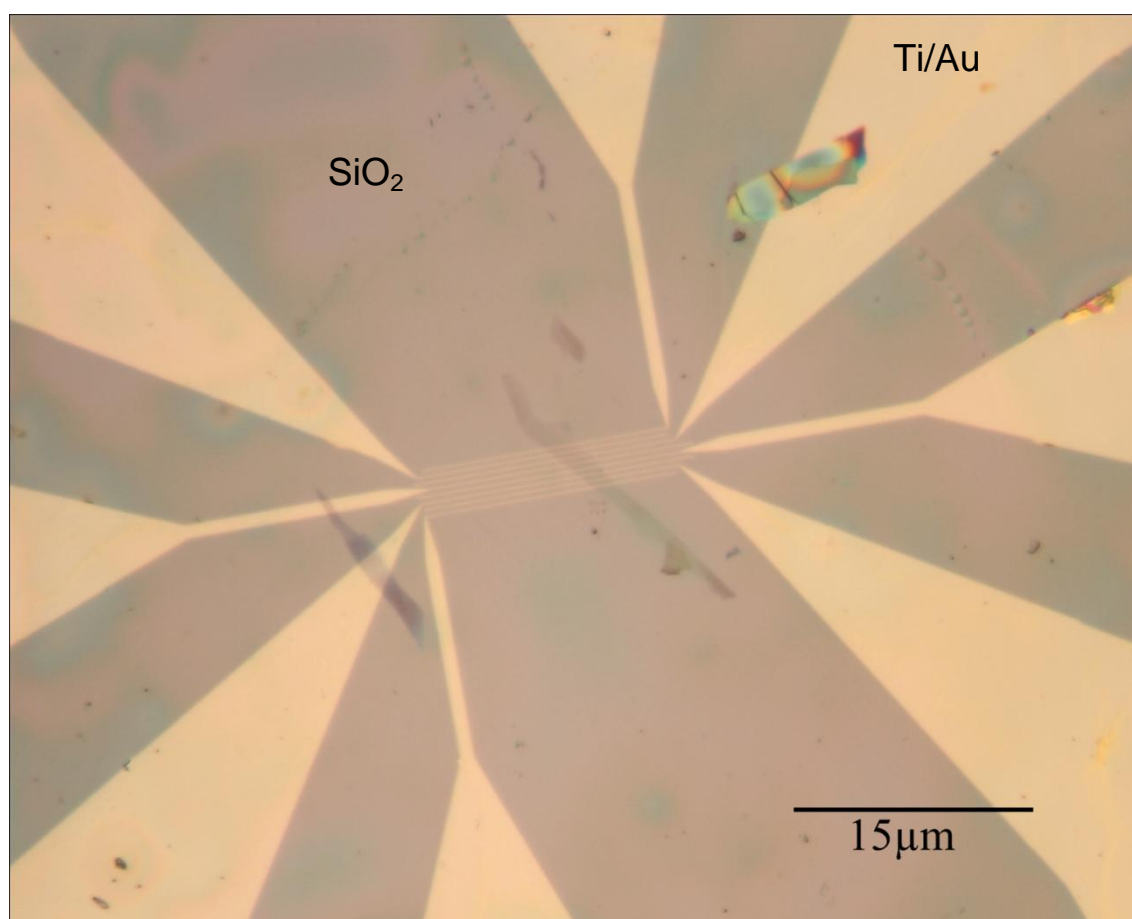


Figura 4. 39 – Microscopia óptica do dispositivo fabricado através de litografia de elétrons e posterior transferência do grafeno.

4.5.8 Construção dos *pads* e *wire bonder*

A etapa final de preparação dos dispositivos consiste na fabricação de *pads* macroscópios e posterior conexões elétricas realizadas através do processo de *wire bonding*. Os *pads* para fixação das conexões devem apresentar suficientes área e espessura para a realização do processo de *wire bonding*. Foram construídos *pads* via litografia por feixe de elétrons com algumas centenas de μm de extensão e cerca de 315 nm de espessura. Foram utilizadas camadas de Au(300nm)/Ti(15nm), depositadas via *magnetron sputtering*. Filmes de 800 nm de PMMA em camada única foram utilizados para o processo litografia dos *pads*. A Figura 4.40 mostra os *pads* de contato após fabricação via *lift off*.

Em uma etapa final, os fios de Au foram soldados via *wire bonding*, através dos *pads*, formando uma “ponte”, Figura 4.41. Conexões com os equipamentos de medida são efetuados através dos *pads* retangulares, tal como apresentado na Figura 4.42. A utilização de conexões via “ponte” facilita a manipulação do dispositivo, preservando o local próximo à região ativa, na qual se encontra o grafeno.

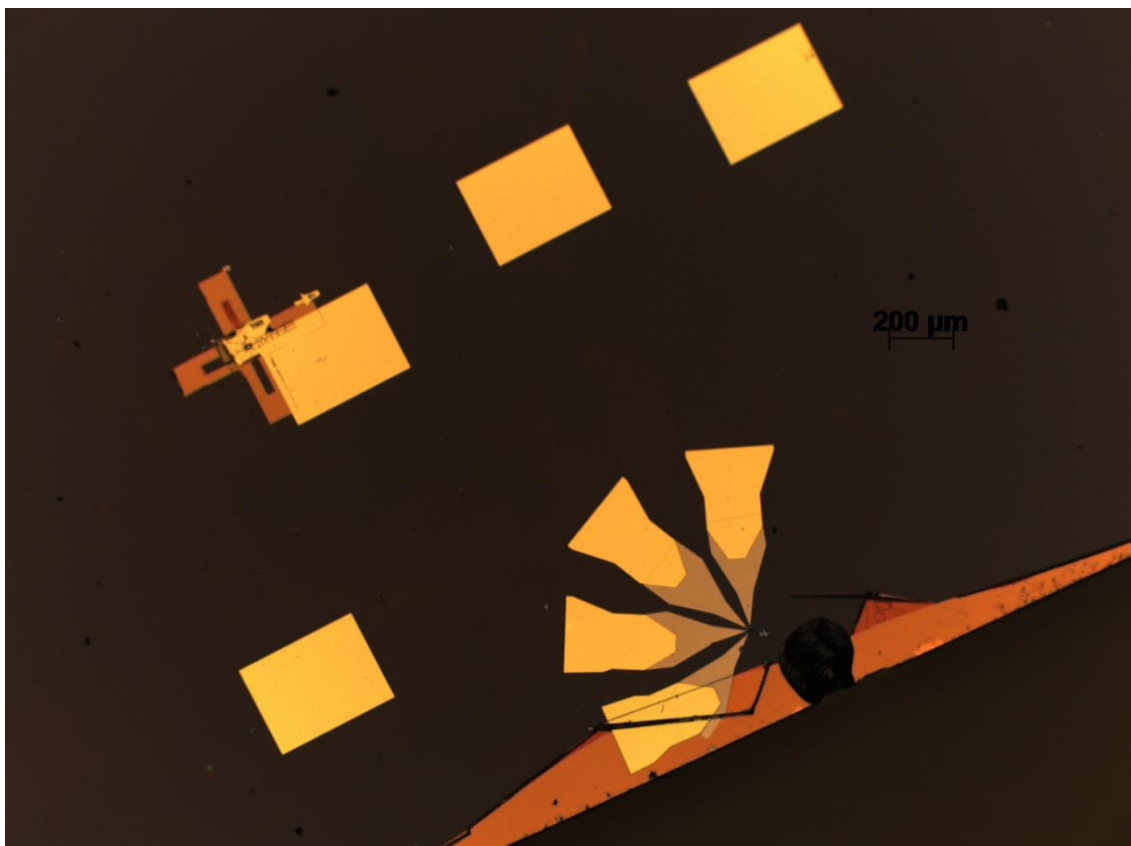
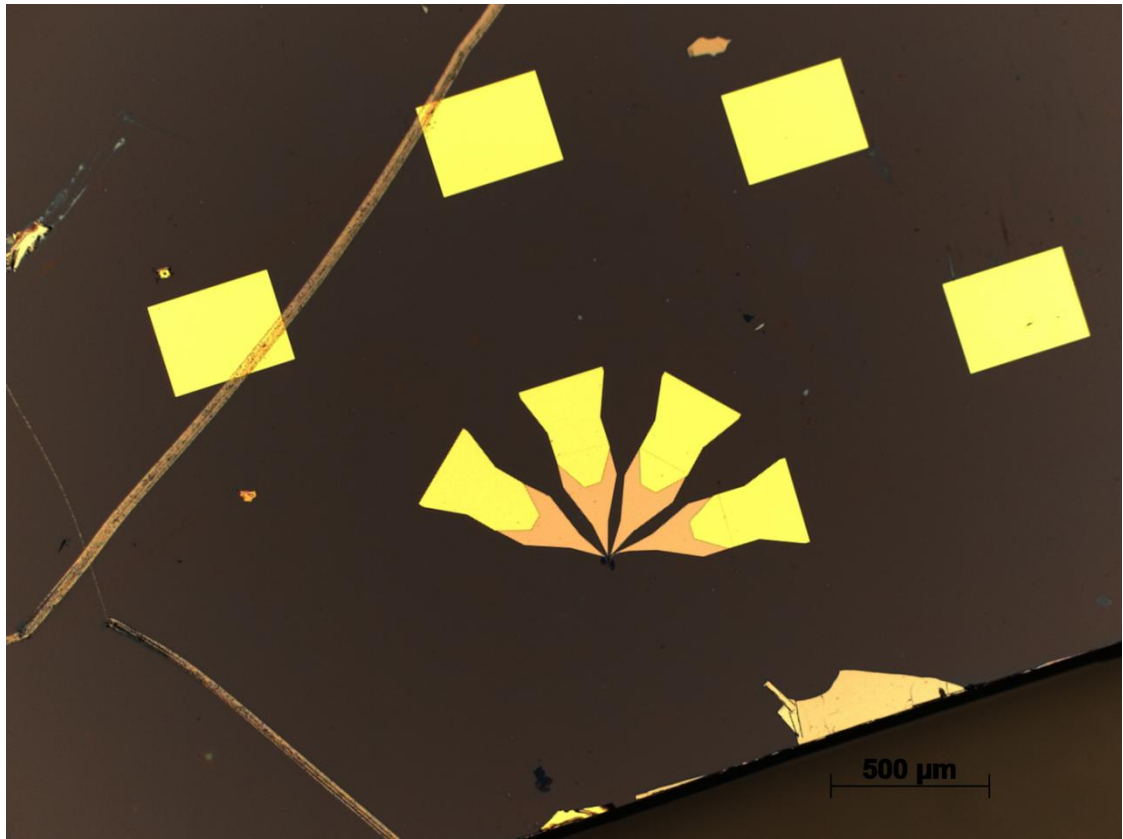


Figura 4. 40 - Amostras com os *pads* de contato fabricados via *lift off*..

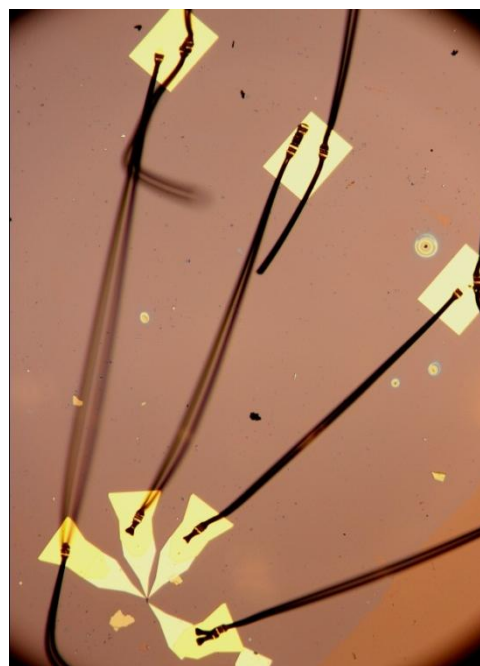
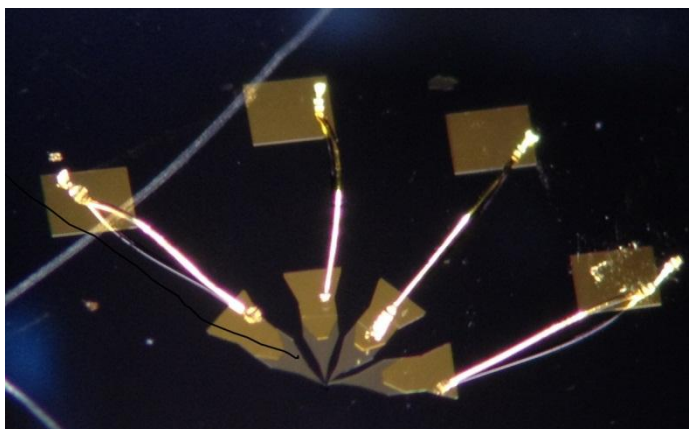


Figura 4. 41 - Amostras prontas para serem medidas após terem os fios de Au soldados via *wire bonder*.



Figura 4. 42 - Amostra conectada ao porta-amstras.

4.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA – CURVAS I x V

A caracterização através das curvas $I \times V$ é realizada para descobrir se os contatos estão funcionando adequadamente, bem como para reconhecer o comportamento do contato túnel. A maioria dos estudos envolvendo dispositivos como os construídos para este trabalho não apresenta as curvas $I \times V$, apenas citam que estas foram obtidas com o intuito de testar a qualidade dos contatos.

As curvas $I \times V$ podem ser medidas em dois, três ou quatro terminais. A Figura 4.43 apresenta um dos dispositivos testados, nomeando cada contato, dependendo de sua função no dispositivo. Durante as medidas de teste de contato, foram realizadas três configurações de teste, utilizando dois terminais por vez. A Configuração 1 corresponde à medida realizada nos terminais de corrente. A Configuração 2 corresponde à medida realizada nos terminais de tensão e a Configuração 3 corresponde à medida realizada em um terminal de corrente (interno) e um de tensão (externo) (Ver Figura 4.43). A convenção de nomes dos terminais utilizada aqui, definindo os contatos de corrente e tensão, são relativos à configuração não-local de medida, na qual a corrente spin-polarizada deve ser injetada através dos contatos de corrente, o mais estreito.

As três curvas medidas da amostra apresentada na Figura 4.36 estão apresentadas na Figura 4.44. O comportamento mostrado é característico de um dispositivo com contato túnel, apresentando formato semelhante a um diodo túnel. O formato das curvas obtidas neste trabalho apresentam comportamento bastante semelhante aos trabalhos citados [24, 170]. Neste momento, tal resultado é importante para mostrar que o processo de fabricação foi bem sucedido, resultando no funcionamento dos terminais. A resposta elétrica do sistema Co/barreira/grafeno/barreira/Co apresentou um comportamento complexo. Efeitos de contato túnel, associados à formação de cargas e, também, condução via *pinholes*, podem contribuir na resposta elétrica final do sistema. A diferença de largura dos terminais também pode estar associada ao comportamento assimétrico das curvas. Neste momento, os testes de contato dos terminais são importantes para o reconhecimento do funcionamento de cada terminal, mostrando que o processo de fabricação foi bem sucedido.

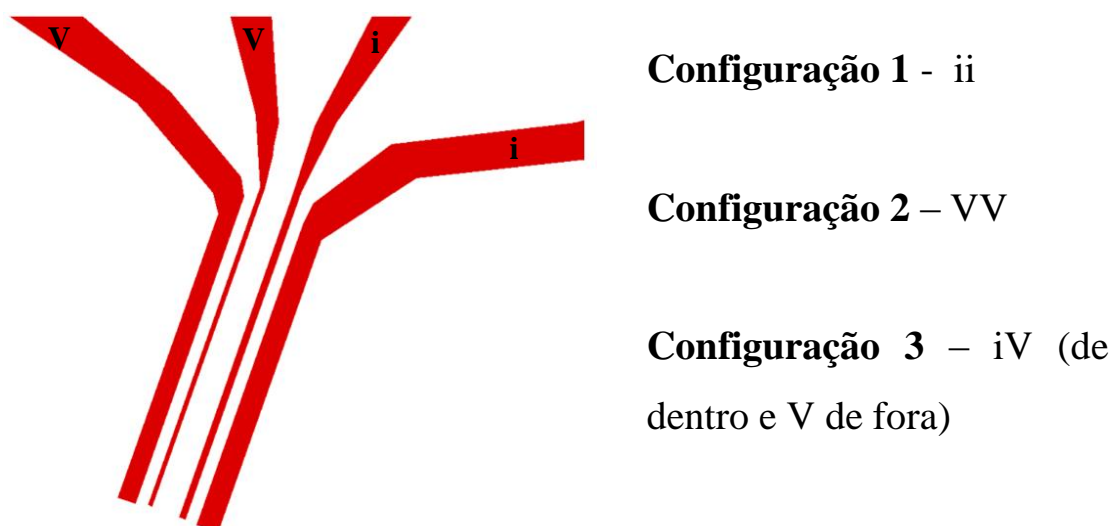


Figura 4. 43 – Esquema apresentando as configurações dos contatos utilizados nas medida das curvas IxV.

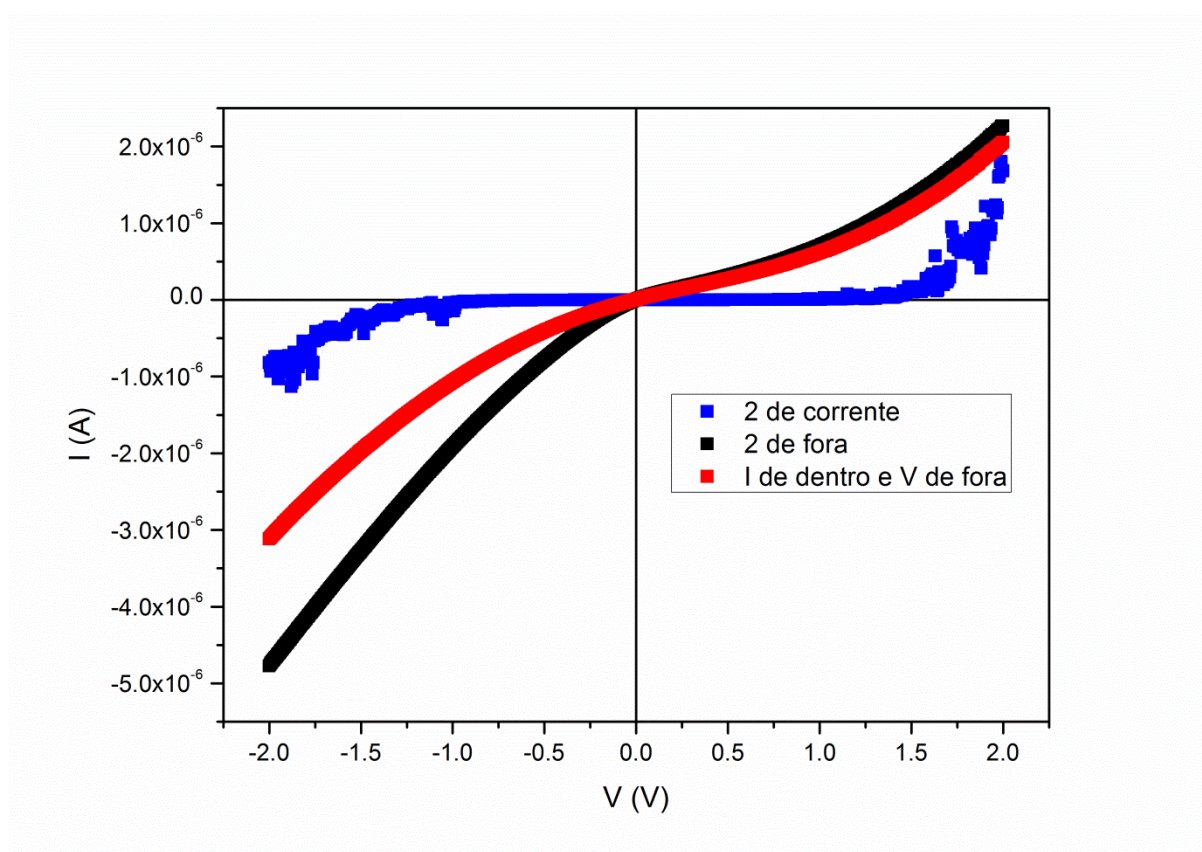


Figura 4. 44 - Medidas de Curvas I xV para teste dos quatro contatos.

5. CONCLUSÕES

O trabalho apresentado teve como objetivo desenvolver as etapas de fabricação de dispositivos com contato túnel em grafeno, bem como investigar de forma detalhada as interfaces metal/barreira/grafeno. Para isso, diversas técnicas de fabricação, processos e caracterização foram aplicadas. A partir dos resultados e análises obtidos, pode-se tecer algumas importantes conclusões.

1) Obtenção e caracterização dos grafenos

- Grafenos de ótima qualidade cristalina e tamanhos de dezenas de micrometros foram obtidos a partir do método de esfoliação mecânica, apresentando ausência do pico D e D', característicos da presença de sítios defeituosos. As monocamadas foram determinadas através dos espectros Raman, identificadas pela presença do pico 2D simétrico, intenso e estreito.
- A identificação de medidas anômolas de espessura de monocamadas de grafeno via AFM em modo intermitente foi observada. A curva de espessura em função do *drive amplitude* apresentou saturação em valores de aproximadamente 0,7 nm. A espessura correta foi determinada através de contraste de fase em microscopia eletrônica de transmissão, tendo valores de aproximadamente 0,33 nm.

2) Fabricação e Caracterização da Barreira Túnel e Interfaces

- A deposição de Al via evaporação térmica resistiva e posterior oxidação não causa defeitos no grafeno, o que é mostrado através da espectroscopia Raman.
- O Al depositado via evaporação térmica resistiva e oxidado posteriormente em CNTP oxida na estequiometria Al_2O_3 , confirmado via EELS.
- Análises via AFM, MEV e TEM mostram que a camada de Al_2O_3 não cresce de forma homogênea na superfície do grafeno, apresentando um mecanismo de nucleação e crescimento via *clusters*, tipo Volmer-Weber. Tal característica pode ser atribuída à baixa energia de superfície do grafeno, induzindo alta difusão superficial da espécies

evaporadas e proporcionando a formação de aglomerados. Diferentemente, a deposição da barreira diretamente no substrato de SiO₂/Si apresentou ótima qualidade.

- As espessuras das barreiras de Al₂O₃ crescidas sobre o grafeno apresentam espessura maior do que as espessuras nominais de deposição. Este fato pode ser atribuído ao crescimento tipo *cluster*, observado na superfície do grafeno. Deposições de espessura nominais de 1 nm resultaram na formação de uma camada incompleta com espessura máxima em torno de 4 nm. A mesma deposição de barreira diretamente sobre o substrato de SiO₂/Si seguiu as condições padrões de espessura nominal.
 - A observação direta de *pinholes* na amostra de barreira nominal de 1 nm foi realizada através de TEM e STEM em amostras *cross-sections* de Co/Al₂O₃/grafeno/SiO₂/Si, preparadas via FIB. Contatos diretos entre a camada metálica ferromagnética de Co e o grafeno foram observados, indicando a formação de contatos elétricos via *pinholes*.
 - A natureza química das interfaces foi determinada a partir de perfis de EDX em STEM, comprovando a formação de contato direto entre a camada de Co e o grafeno, através das regiões de *pinholes*.
 - Os resultados mostraram que a barreira depositada com espessura nominal de 1 nm apresentou cobertura parcial sobre o grafeno. A espessura mínima de barreira para o recobrimento total da superfície foi determinada, tendo o valor nominal de 3 nm. Entretanto, a espessura real, devido ao crescimento via *clusters*, atingiu até 5 nm.
- 3) Efeitos da deposição de Co no grafeno em configuração túnel e transparente
- Embora a deposição de Co via *magnetron sputtering* não seja suficientemente energética para provocar danos no grafeno recoberto por barreiras de 1 nm de Al₂O₃, análises por espectroscopia Raman mostraram a presença de defeitos nos grafenos com barreira de 1 e 2 nm (nominais) após a deposição do Co. Atribui-se tais danos a colisões entre as espécies energéticas de Co e átomos de C do grafeno, através das aberturas dos *pinholes*. Nota-se que as amostras com barreira de espessura nominal de 3 nm não foram afetadas pela deposição de Co.

- Os efeitos da deposição direta de Co sobre grafenos sem barreira resultou na criação de elevados níveis de defeitos, apresentando espectro Raman com picos D e D' intensos.

4) Fabricação dos dispositivos e testes elétricos

- A otimização das etapas de litografia de elétrons para a fabricação dos dispositivos foi executada com êxito. Abordagens com camada única de PMMA foram realizadas em diferentes doses e energia do feixe de elétron. Processos de litografia com dupla camada foram otimizados, resultando na formação de *undercut* e melhorando as etapas de *lift off*. As vantagens e limitações de cada abordagem foram verificadas.
- Diversos dispositivos com barreira túnel e nanocontatos ferromagnéticos foram fabricados com sucesso sobre o grafeno.
- Os dispositivos fabricados foram testados em relação à resposta elétrica entre contatos. Os resultados mostraram uma curva característica de contato túnel em forma de diodo. A resposta elétrica do sistema Co/barreira/grafeno/barreira/Co apresentou um comportamento complexo. Efeitos de contato túnel, associados à formação de cargas e, também, condução via *pinholes*, podem contribuir na resposta elétrica final do sistema. A diferença de largura dos terminais também pode estar associada ao comportamento assimétrico das curvas. Neste momento, os testes de contato dos terminais são importantes para o reconhecimento do funcionamento de cada terminal, mostrando que o processo de fabricação foi bem sucedido.
- Dispositivos em configuração inversa foram fabricados, através da transferência do grafeno sobre contatos previamente construídos. Tal abordagem foi testada ainda de forma preliminar.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

A caracterização da barreira túnel foi realizada e serviu de base para a construção dos dispositivos. Análises detalhadas quanto às interfaces e a própria formação da barreira túnel foram realizadas com êxito. Os processos de fabricação dos dispositivos também foram otimizados. A caracterização elétrica do comportamento de barreira foi verificado.

As perspectivas futuras englobam, a partir deste momento, a realização de medidas de transporte de spin, calculando o tempo de relaxação de spin nos dispositivos fabricado. Neste sentido, futuros experimentos devem ser realizados:

- Caracterização magnetorressitiva - Para obter-se a curva de magnetorresistência, utiliza-se a configuração de medida não-local (apresentada no Capítulo 2) com um campo magnético aplicado no mesmo plano em que a corrente é aplicada. As curvas de magnetorresistência para os dispositivos em questão devem obedecer um comportamento tipo válvula de spin, tal como discutido no Capítulo 2 e mencionado no Capítulo 3. De posse da curva, será possível determinar os valores de campo magnético através dos quais os contatos ficam em configuração paralela ou anti-paralela.
- Medidas de curva Hanle - Após obter-se as curvas de magnetorresistência, sabendo o valor dos campos magnéticos necessários para deixar o sistema com os contatos paralelos ou anti-paralelos, aplica-se o campo ao longo dos contatos, a fim de direcioná-los e, em seguida, aplica-se o campo perpendicular à amostra, a medida de curva Hanle, utilizando essas duas configurações separadamente (paralela e anti-paralela). As curvas Hanle são obtidas com a configuração não-local e um campo magnético externo aplicado perpendicular à corrente e aos contatos.
- Medida do tempo de relaxação de spin - Essa medida permitirá obter-se, através de um *fitting* (da Equação 2.5.10) e os dados obtidos na curva Hanle o tempo de relaxação de spin.
- Medidas elétricas com voltagem de *gate* variáveis.

Dentro das perspectivas futuras, a otimização da fabricação da barreira continua sendo extremamente importante. Novas rotas de confecção de barreiras devem ser estabelecidas.

REFERÊNCIAS

- [1] JULLIERE, M. Tunneling between ferromagnetic films. **Physics Letters A**, v. 54, n.3, p. 225-226, 1975.
- [2] BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; VAN DAU, F.N.; PETROFF, F.; ETIENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattice. **Physical Review Letters**, v.61, n.21, p.2472-2475, 1988.
- [3] BINASCH, G.; GRÜNBERG, P.; SAURENBACH, F.; ZINN, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. **Physical Review B**, v.39, n.7, p.4828-4830, 1989.
- [4] JOHNSON, M. AND SILSBEE, R. H. Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals. **Physical Review Letters**, v.55, p.1790, 1985.
- [5] JOHNSON, M. AND SILSBEE, R. H. Coupling of electronic charge and spin at a ferromagnetic-paramagnetic metal interface. **Physical Review Letters**, v.37, p.5312, 1988.
- [6] JOHNSON, M. AND SILSBEE, R. H. Spin-injection experiment. **Physical Review Letters**, v.37, p.5326, 1988.
- [7] JEDEMA, F. J.; FILIP, A. T.; VAN WEES, B. J. Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve. **Nature**, v.410, p.345-348, 2001.
- [8] JEDEMA, F. J.; HEERSCHKE, H. B.; FILIP, A. T.; BASELMANS J. J. A.; VAN WEES, B. J. Electrical detection of spin precession in a metallic mesoscopic spin valve. **Nature**, v.416, p.713-716, 2002.
- [9] JEDEMA, F. J.; NIJBOER, M. S.; FILIP, A. T.; VAN WEES, B. J. Spin injection and spin accumulation in all-metal mesoscopic spin valves. **Physical Review B**, v. 67, n.8, p.085319, 2003.

- [10] COSTACHE, M. V.; ZAFFALON, M.; VAN WEES, B. J. Spin accumulation probed in multiterminal lateral all-metallic devices. **Physical Review B**, v. 74, n.1, p. 012412, 2006.
- [11] TOMBROS, N.; JOZSA, C.; POPINCIUC, M.; JONKMAN, H. T.; VAN WEES, J. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. **Nature**, v. 448, p. 571-574, 2007.
- [12] NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROSOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V.; GRIGORIEVA, I.V.; FIRZOV, A.A.; Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [13] DIVINCENZO, D. P. and MELE, E. J. Effective Mass Theory for Intralayer Screening in Graphite Intercalation Compounds. **Physical Review B**, v.29, n.4, p. 1685, 1984.
- [14] CASTRO-NETO, A.H.; GUINEA, F.; PERES, N.M. Drawing conclusions from graphene. **Physics World**, p. 33-37, 2006.
- [15] SENEOR, P.; DLUBAK, B.; MARTIN M.-B.; ANANE, A.; JAFFRES, H.; FERT, A. Spintronics with graphene. **Material Research Society Bulletin**, v.37, p. 1245-1254, 2012.
- [16] DLUBAK, B.; MARTIN M.-B.; DERANLOT, C.; SERVET, B.; XAVIER, S.; MATTANA, R.; SPRINKLE, M.; BERGER, C.; HEER, W.A.DE; PETROFF, F.; ANANE, A.; SENEOR, P.; FERT, A. Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC. **Nature Physics**, v.8, p. 557-561, 2012.
- [17] APPELBAUM, I.; HUANG, B.; MONSMA, D.J. Electronic measurement and control of spin transport in silicon. **Nature**, v. 447, p.295-298, 2007.
- [18] HAN, W.; PI, K.; BAO, W.; MCCREARY, K.M.; LI, Y.; WANG, W.H.; LAU, C.N.; KAWAKAMI, R.K. Electrical detection of spin precession in single layer graphene spin valves with transparent contacts. **Applied Physics Letters**, v.94, n.22, p. 222109, 2009.

- [19] RASHBA, E. I. Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem. **Physical Review B**, v.62, p.R16267, 2000.
- [20] SCHMIDT, G.; FERRAND, D.; MOLENKAMP, L. W.; FILIP, A. T.; VAN WEES, B. J. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. **Physical Review B**, v. 62, p. R4790, 2000.
- [21] TOMBROS, N. **Electron spin transport in graphene and carbon nanotubes**. 2008, 162f. Tese (Doutor em Engenharia) - University of Groningen, Holanda, 2008.
- [22] HAN, W.; CHEN, J-R.; WANG, D.; MCCREARY, K.M.; WEN, H.; SWARTZ, A.G.; SHI, J.; KAWAKAMI, R.K. Spin Relaxation in Single-Layer Graphene with Tunable Mobility. **Nano Letters**, v.12, p.3443-3447, 2012.
- [23] HAN, W.; CHEN, J-R.; MCCREARY, K. M.; WEN, H.; KAWAKAMI, R.K. Enhanced spin injection efficiency and extended spin lifetimes in graphene spin valves. **Proceedings SPIE**, v.8100, p. 81000Q, 2011.
- [24] HAN, W. and KAWAKAMI, R.K. Spin Relaxation in single-layer and bilayer graphene. **Physical Review Letters**, v.107, n.4, p.047207, 2011.
- [25] HAN, W.; MCCREARY, K. M.; PI, K.; WANG, W.-H.; LI, Y.; WEN, H.; CHEN, J.-R.; KAWAKAMI, R. K. Spin transport and relaxation in graphene. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p.369-381, 2012.
- [26] TOMBROS, N.; TANABE, S.; VELIGURA, A.; JOZSA, C.; POPINCIUC, M.; JONKMAN, H. T.; VAN WEES, B. J. Anisotropic Spin Relaxation in Graphene. **Physical Review Letters**, v.101, p.04660, 2008.
- [27] JÓZSA, C.; POPINCIUC, M.; TOMBROS, N.; JONKMAN, H.T.; VAN WEES, B.J. Electronic spin drift in graphene field effect transistors. **Physical Review Letters**, v.100, p. 236603, 2008.

- [28] JÓZSA, C.; POPINCIUC, M.; TOMBROS, N.; JONKMAN, H.T.; VAN WEES, B.J. Controlling the efficiency of spin injection into graphene by carrier drift. **Physical Review B**, v.79, p. 081402(R), 2009.
- [29] POPINCIUC, M.; JÓZSA, C.; ZOMER, P.J.; TOMBROS, N.; VELIGURA, A.; JONKMAN, H.T.; VAN WEES, B.J. Eletronic spin transport in graphene. **Physical Review B**, v.80, p. 214427-214427-13, 2009.
- [30] HAN, W.; PI, K.; MCCREARY, K.M.; LI, Y.; WONG, J.J.I.; SWARTZ, A.G.; KAWAKAMI, R.K. Tunneling Spin injection into Single Layer Graphene. **Physical Review Letters**, v. 105, n.16, p. 167202, 2010.
- [31] MCCREARY, K.M.; SWARTZ, A.D.; HAN, W.; FABIAN, J.; KAWAKAMI, R.K. Magnetic Moment Formation in Graphene Detected by Scattering of Pure Spin Currents. **Physical Review Letters**, v.109, n.18, p.186604, 2012.
- [32] WANG, W.H.; HAN, W.; PI, K.; MCCREARY, K.M.; MIAO, F.; BAO, W.; LAU, C.N.; KAWAKAMI, R.K. Growth of atomically smooth MgO films on graphene by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v.93, n.18, p. 183107, 2008.
- [33] PI, K.; HAN, W.; MCCREARY, K. M.; SWARTZ, A.G.; LI, Y.; Manipulation of Spin Transport in Graphene by Surface Chemical Doping. **Physical Review Letters**, v.104, n.18, p. 187201, 2010.
- [34] SWARTZ, A.G.; CHEN, J-R. MCCREARY, K.M.; ODENTHAL, P.M.; HAN, W.; KAWAKAMI, R.K. Effect of *in situ* deposition of Mg adatoms on spin relaxation in graphene. **Physical Review B**, v. 87, n.7, p. 075455, 2013.
- [35] KIMURA, T.; OTANI, Y.; HAMRLE, J. Enhancement of spin accumulation in a nonmagnetic layer by reducing junction size. **Physical Review B**, v.73, p.132405-132405-4, 2006.

[36] GOTO, H.; TANAKA, S.; TOMORI, H.; OOTUKA, Y.; TSUKAGOSHI, K.; KANDA, A. Inverse spin valve effect in multilayer graphene device. **Journal of Physics: Conference Series Volume 232 - conference 1**, v.232, p. 012002, 2010.

[37] SOSENKO, E.; WEI, H.; VIVEK, A. Effect of Contacts on Spin Lifetime Measurements in Graphene. **Physical Review B**, v.89, p. 245436, 2014.

[38] QIU, X.P.; SHIN, Y.J.; NIU, J.; KULOTHUNGASAGARAN, N.; KALON, G.; QIU, C.; YU, T.; YANG, H. Disorder-free sputtering method on graphene. **AIP Advances**, v.2, p.032121, 2012.

[39] HILL, E. W.; GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K.; SCHEDIN, F.; BLAKE, P.; Graphene Spin Valve Devices. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.42, p. 2694-2696, 2006.

[40] PIRES, R.F. **Magnetotransporte e magnetização em sistemas de carbono: filmes de diamante CVD dopado com boro e grafite HOPG implantado com Na**, 2009. 74f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

[41] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS., M.S. Carbon Materials and Tight Binding Calculation of Molecules and Solids. In: **Physical Properties of Carbon Nanotubes**, World Scientific Publishing Company, 1998. Capítulos 1 e 2. p. 1-33.

[42] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K.S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p.183-191, 2007.

[43] BAPTISTA, D.L. **Novas fases amorfas de carbono produzidas por irradiação iônica de filmes C60, a-C e a-C:H**, 2003. 168f. Tese (Doutor em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

[44] MACIEL, I. O. **Fabricação de dispositivos nanoeletrônicos baseados em Nanotubos de Carbono**, 2005. 76f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

- [45] SLONCZEWSKI, J.C.; WEISS, P.R.. Band structure of graphite. **Physical Review B**, v.109, n.2, p 272-279, 1958.
- [46] WALLACE, P.R. The Band Theory of Graphite. **Physical Review**, v. 71, p. 622, 1947.
- [47] BANERJEE, S.; SARDAR, M.; GAYATHRI,N.; TYAGI, A.K.; BALDEV, R. Conductive landscape oriented pyrolytic grafite surfaces ribbons and edges. **Physical Review B**, v.72, n.7, p. 075418-075425, 2005.
- [48] Figura retirada de
http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Imagem:Graphit_gitter.png
- [49] GHAREKHANLOU, B.; KHORASANI, S.; An overview of tight-binding method for two-dimensional carbono structures. In: XU, Z. (Eds.). In: **Graphene: properties, synthesis and application**. Nova Science Publishers, Inc., 2011. p. 1-38.
- [50] PIERSON, H.O.; **Handbook of carbono, grafite, diamond and fullerenes: Properties, processing and applications**, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
- [51] TOKUMOTO, T.; JOBILILONG,E.; CHOI, E.S.; OSHIMA,Y.; BROOKS, J.S. Electric and thermoelectric transport probes of metal-insulator and two-band magnetotransport behavior in grafite. **Solid State Communications**, v.129, p.599-604, 2004.
- [52] PIRES, R. F.; PUREUR, P.; BEHAR, M.; PIMENTEL, J. L.; SCHAF, J.; KOPELEVICH, Y. Magnetism, magnetoresistance, and Shubnikov-de Haas oscillations in Na implanted highly oriented pyrolytic graphite. **Jounal of Applied Physics**, v.111, p. 093922-093922-6, 2012.
- [53] CERVENKA, J.; KATSNELSON, M.I.; FLIPSE, C.F.J. Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects. **Nature Physics**, v.5, p.840-844, 2009.
- [54] YAZYEV, O.V. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. **Reports on Progress in Physics**, v.73, p.056501-056517, 2010.

- [55] ESQUINAZI, P.; SPEMANN, D.; HÖHNE,R.; SETZER, A.; HAN, K.-H.; BUTZ, T. Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite. **Physical Review Letters**, v. 91, p.227201-227205, 2003.
- [56] MAZZONI, M.S.C. **Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono**. 1999. 84f. Tese (Doutor em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.
- [57] IJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.
- [58] MOREIRA, L.M. **Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions**. 2009.148f. Tese (Doutor em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- [59] ABREU, G.J.P. **Caracterização in-situ e determinação estrutural de filmes fino de FEO/Ag(100), Fe₃O₄(111), Grafeno/Ni(111) e Au/Pd(100)**. 2011. 130f. Tese (Doutor em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [60] BARCELOS, I.D. **Crescimento de Grafeno por CVD em folhas de Cobre**. 2010. 66f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- [61] MAFRA, D.L. **Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman**. 2008. 58f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [62] HAMWI, A.; MOURAS, S.; DJURADO, D.; COUSSEINS, J.C. New synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 35, n1, p. 151, 1987.
- [63] The Story of Graphene. Acesso por: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/story/>
- [64] Disponível em: <http://eco4u.wordpress.com/tag/nanotecnologia/>

[65] BAE, S., KIM, H.; LEE, Y.; XU, X.; PARK, J.-S.; ZHENG, Y.; BALAKRISHNAN, J.; LEI, T.; KIM, H.R.; SONG, Y.I.; KIM, Y.-J.; KIM, K.R.; ÖZYILMAZ, B.; AHN, J.-H.; HONG, B.H.; IJIMA, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature Nanotechnology**, v.5, p.574–578, 2010. Material Suplementar.

[66] BAE, S., KIM, H.; LEE, Y.; XU, X.; PARK, J.-S.; ZHENG, Y.; BALAKRISHNAN, J.; LEI, T.; KIM, H.R.; SONG, Y.I.; KIM, Y.-J.; KIM, K.R.; ÖZYILMAZ, B.; AHN, J.-H.; HONG, B.H.; IJIMA, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature Nanotechnology**, v.5, p.574–578, 2010.

[67] Properties of graphene. Disponível em: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/story/properties/>

[68] SCHOENENBERGER, C. **Band structure of graphene and carbon nanotubes: An exercise in condensed matter physics**. University of Basel, 2000.

[69] NOVOSELOV, K. S.; FAL'KO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. A roadmap for graphene. **Nature**, v.490, p. 192-200, 2012.

[70] CASTRO-NETO, A.H. **Selected topics in graphene physics**. Notas de Les Houches School on "Modern theories of correlated electron systems", p. 1-19, 2009.

[71] BLOCH, F. Sobre a mecânica quântica dos elétrons em estrutura de cristal, **Zeitschrift für Physik**, v.52, p.555-600, 1928.

[72] SLATER, J.C.; KOSTER, G.F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. **Physical Review**, v. 94, n.6, p. 1458-1524, 1954.

[73] CASTRO-NETO, A.H; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Review of Modern Physics**, v.81, n.109, p.1-55, 2009.

[74] SAVCHENKO, A. Transforming Graphene. **Science**, v.323, p. 589-590, 2009.

- [75] BRANT, J.C. **Transporte elétrico em nanoestruturas de grafeno: influência da funcionalização, da geometria e da dopagem do substrato**. 2011, 97f. Tese (Doutor em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [76] DATTA, S. and DAS B. Electronic analog of the electro-optic modulator. **Applied Physics Letters**, v.56, p.665-667, 1990.
- [77] ZHANG, Y.; TAN, Y.-W.; STORMER, H.L.; KIM, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, v.438, p.201-204, 2005.
- [78] NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; JIANG, SD.; KATSNELSON, M.I.; GRIGORIEVA, I.V.; DUBONOS, S.V.; FIRSOV, A. A.; Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, p. 197-202, 2005.
- [79] YAGI, R.; FUKADA, S.; KOBARA, H.; SHINTANI, Y.; OGITA, N.; UDAGAWA, M. Magnetoresistance oscillation at charge neutrality point in monolayer graphene due to potential fluctuation. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 232, conference 1, p. 012013-012013-5, 2010.
- [80] NOVOSELOV, K.S.; MCCANN, E.; MOROZOV, S.V.; FAL'KO, V.I.; KATSNELSON, M.I.; ZEITLER, U.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; GEIM, A.K.; Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene. **Nature Physics**, v.2, p. 177-180, 2006.
- [81] KANG, J.; WU, F.; LI, S.-SHEN; XIA, J.-B.; LI, J. Antiferromagnetic coupling and spin filtering in asymmetrically hydrogenated graphene nanoribbon homojunction. **Applied Physics Letters**, v. 100, n.15, p. 153102-153102-4, 2012.
- [82] JIANG,L.; ZHENG, Y. Magnetic miniband and magnetotransport property of a graphene superlattice. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n.5, 053701-053707, 2011.

- [83] WANG, H.; CHEN, X.; ZHOU, B.; LIAO, W.; ZHOU, G. Magnetotransport in a graphene monolayer with two tunable magnetic barriers. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, v.406, n.23, p. 4407-4411, 2011.
- [84] FABIAN, J.; MATOS-ABIAGUE, A.; ERTLER, C.; STANO, P., ZUTIC, I. Semiconductor Spintronics. **Acta Physica Slovaca**, v. 57, p. 565-697, 2007.
- [85] PAUW, J.V. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, **Philips Research Reports**, v. 13, p.1-6. 1958.
- [86] KARPAN, V. M.; GIOVANNETTI, G.; KHOMYAKOV, P. A.; TALANANA, M.; STARIKOV, A. A.; ZWIERZYCKI, M.; VAN DEN BRINK, J.; BROCKS, G.; KELLY, P. J. Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters. **Physical Review Letters**, v.99, p. 176602, 2007.
- [87] MAASSEN, J.; JI, W.; GUO, H. Graphene Spintronics: The Role of Ferromagnetic Electrodes. **Nano Letters**, v.11, n.1, p. 151–155, 2010.
- [88] REZENDE, S. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Livraria da Física, São Paulo, 2004 – 2ª edição.
- [89] KIM, E.-A.; CASTRO NETO, A.H. Graphene as an electronic membrane, **Europhysics Letters**, v.84, n.5, p. 57007, 2008.
- [90] ROBINSON, J.A.; LABELLA, M.; ZHU, M.; HOLLANDER, M.; KASARDA, R.; HUGHES, Z.; TRUMBULL, K.; CAVALERO, R.; SNYDER, D. Contacting graphene. **Applied Physics Letters**, v. 98, p.053103-053103-3, 2011.
- [91] WATANABE, E.; CONWILL, A.; TSUYA, D.; KOIDE, Y. Low contact resistance metals for graphene based devices. **Diamond & Related Materials**, v.24, p.171-174, 2012.
- [92] NAGASHIO, K.; NISHIMURA, T.; KITA, K.; TORIUMI, A. Metal/graphene contact as a performance killer of ultra-high mobility graphene - Analysis of intrinsic mobility and contact resistance. **IEEE-IEDM09**, v.565. p. 23.2.1-23.2.4, 2009.

- [93] GONÇALVES, ALÉM-MAR B. **Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos**. 2008. 85f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [94] MOON, J. S.; ANTCLIFFE, M.; SEO, H.V.; CURTIS, D.; LIN, S.; SCHMITZ, A.; MILOSAVLJEVIC, I.; KISELEV, A. A.; ROSS, R.S.; GASKILL, D.K.; CAMPBELL, P.M.; FITCH, R.C.; LEE, K.-M.; ASBECK, P. Ultra-low resistance ohmic contacts in graphene field effect transistors. **Applied Physics Letters**, v.100, p. 203512-203512-4, 2012.
- [95] GIRIT, Ç. Ö.; ZETTL, A. Soldering to a single atomic layer. **Applied Physics Letters**, v. 91, p.193512-193512-4, 2007.
- [96] LIU, W.; WEI, J.; SUN, X.; YU, H. A Study on Graphene—Metal Contact. **Crystals**, v.3, p.257-274, 2013.
- [97] DLUBAK, B.; SENEOR, P.; ANANE, A.; BARRAUD, C.; DERANLOT, C.; DENEUVE, D.; SERVET, B.; MATTANA, R.; PETROFF, F.; FERT, A. Are Al₂O₃ and MgO tunnel barriers suitable for spin injection in graphene? **Applied Physics Letters**, v. 97, p. 092502, 2010.
- [98] DLUBAK, B.; MARTIN, M.-B.; DERANLOT, C.; BOUZEHOUE, K.; FUSIL, S.; MATTANA, R.; PETROFF, F.; ANANE, A.; SENEOR, P.; FERT, A. Homogeneous pinhole free 1 nm Al₂O₃ tunnel barriers on graphene. **Applied Physics Letters**, v. 101, p. 203104, 2012.
- [99] WANG, X.; TABAKMAN, S.M.; DAI, H. Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p.8152-8153, 2008.
- [100] LEE, B.; PARK, S-Y.; KIM, H-C.; CHO, K.; VOGEL, E.M.; KIM, M.J.; WALLACE, R.M.; KIMA, J. Conformal Al₂O₃ dielectric layer deposited by atomic layer deposition for graphene-based nanoelectronics. **Applied Physics Letters**, v.92, n.20 p.203102-203102-4, 2008.

- [101] ZOU, K.; HONG, X.; KEEFER, D.; ZHU, J. Deposition of High-Quality HfO₂ on Graphene and the Effect of Remote Oxide Phonon Scattering. **Physical Review Letters**, v.105, n.12, p. 126601-126601-4, 2010.
- [102] TEWELDEBRHAN, D.; BALANDIN, A.A. Response to “Comment on ‘Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation’ ”. **Applied Physics Letters**, v.95, p. 246101, 2009.
- [103] HASHIMOTO, A.; SUENAGA, K.; GLOTER, A.; URITA, K.; IIJIMA, S. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. **Nature**, v.430, p. 870–873, 2004.
- [104] TEWELDEBRHAN, D.; BALANDIN, A.A. Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation. **Applied Physics Letters**, v.94, p. 013101, 2009.
- [105] SHEN, X.; WANG, H.; YU, T. How do the electron beam writing and metal deposition affect the properties of graphene during device fabrication? **Nanoscale**, v.5, p.3352–3358, 2013.
- [106] TAO, L.; QIU, C.; YU, F.; YANG, H.; CHEN, M.; WANG, G.; SUN, L. Modification on Single-Layer Graphene Induced by Low-Energy Electron-Beam Irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.117, 10079–10085, 2013.
- [107] MEYER, J. C.; KISIELOWSKI, C. ; ERNI, R.; ROSSELL, M. D.; CROMMIE, M. F.; ZETTL, A. Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. **Nano Letters**, v.8, p. 3582–3586, 2008.
- [108] LIU, G.; TEWELDEBRHAN, D.; BALANDIN, A. A. Tuning of Graphene properties via Controlled Exposure to Electron Beams. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v.10, n. 4, p.865-870, 2011.
- [109] FANA, J.; MICHALIKA, J.M.; CASADOA, L.; RODDAROA, S.; IBARRA, M.R; DE TERESA, J.M. Investigation of the influence on graphene by using electron-beam and photolithography. **Solid State Communications**, v.151, n.21, p. 1574-1578, 2011.

- [110] GOOSSENS, A. M.; CALADO, V. E.; BARREIRO, A.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; VANDERSYPEN, L. M. K. Mechanical cleaning of graphene. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 073110, 2012.
- [111] LI, W.; LIANG, Y.; YU, D.; PENG, L.; PERNSTICH, K.P.; SHEN, T.; WALKER, A.R.H.; CHENG, G.; HACKER, C.A.; RICHTER, C.A.; LI, Q.; GUNDLACH, D.J.; LIANG, X. Ultraviolet/ozone treatment to reduce metal-graphene contact resistance. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 18, p. 183110-183110-5, 2013.
- [112] VALET, T.; FERT, A. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers. **Physical Review B**, v.48, n.10, p.7100-7113, 1993.
- [113] CAMPBELL, I. A. AND FERT, A. **Transport properties of ferromagnets- review article**. In: WOHLFARTH, E. P. Ferromagnetic materials, North Holland, 1982.
- [114] ACCIOLY, A. D. **Estudo do Efeito de Transferência de Spin**. 2011. 66f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [115] ROCHE, S. AND VALENZUELA, S.O. Graphene spintronics: puzzling controversies and challenges for spin manipulation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, p. 094011, 2014.
- [116] YANG, T.-Y. **Electronic Spin Transport in Bilayer and Single Layer Graphene**. 2011, 140f. Tese (Doutor em Ciências Naturais) - RWTH Aachen University, Aachen, Alemanha, 2011.
- [117] OCHOA, H; CASTRO NETO, A. H; GUINEA, F. Elliot-Yafet Mechanism in Graphene. **Physical Review Letters**, v.108, p.206808, 2012.
- [118] PESENTI, G. C. **Desenvolvimento e otimização de tecnologia CMOS com porta de silício policristalino**. 2008. 112f. Tese (Doutorado em Microeletrônica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

[119] KERN, W.; PUOTINEN, D.A. Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology, **RCA Review**, v.31, p.187-187, 1970.

[120] JAEGER, R.C.; Introduction to Microelectronic Fabrication. 2ª edição, v. 5, Prentice Hall, New Jersey, In: **Modular series on Solid State Devices**, G.W.NEUDECK E R.F.PIERRET (Series Editors), 1998.

[121] SZE, S.M. **Semiconductor Devices – Physics and Technology**. 2ª edição, John Wiley and Sons, inc.: Estados Unidos, 1936.

[122] Nanospec Manual. Disponível em: http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/fa10/lab/nanospec_manual.pdf

[123] BLAKE, P.; HILL, E.W.; CASTRO-NETO, A.H.; NOVOSELOV, K.S.; JIANG, D. Making graphene visible. **Applied Physics Letters**, v. 91, p.063124-1-063124-4. 2007.

[124] LI, X.; MAGNUSON, C.W.; VENUGOPAL, A.; TROMP, R.M.; HANNON, J.B.; VOGEL, E.M.; COLOMBO, L.; RUO, R.S. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper. **Journal of the American Chemical Society**, v.133, n.9, p. 2816-2819. 2011.

[125] GAO, L.; REN, W.; ZHAO, J.; MA, L.P.; CHEN, Z.; CHENG., H.M. Efficient growth of highquality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 97, n.18, p.183109-18109, 2010.

[126] MAASSEN, T.; VAN DEN BERG, J.J.; IJBEMA, N.; FROMM, F.; SEYLLER, T.; YAKIMOVA, R.; VAN WEES, B.J. Long Spin Relaxation Times in Wafer Scale Epitaxial Graphene on SiC(0001). **Nano Letters**, v.12, p. 1498-1502, 2012.

[127] AVSAR, A.; YANG, T-Y.; BAE, S.; BALAKRISHNAN, S.; VOLMER, F.; JAISWAL, M.; YI, Z.; ALI, S.R.; GÜNTHERODT, G.; HONG, B.H.; BESCHOTEN, B.; ÖZYILMAZ, B. Toward Wafer Scale Fabrication of Graphene Based Spin Valve Devices. **Nano Letters**, v.11, p.2363-2368, 2011.

[128] ZHAN, N.; WANG, G.; LIU, J. Cobalt-assisted large-area epitaxial graphene growth in thermal cracker enhanced gas source molecular beam epitaxy. **Applied Physics A**, v.105, p.341–345, 2011.

[129] Method for preparing graphene nanoribbon on insulating substrate –Patente. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US20130022813>

[130] MENDES DE SÁ, T.G.; **Crescimento de “multicamadas” de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica**. 2011. 96f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

[131] GOMEZ-NAVARRO, C.; WEITZ, R.T.; BITTNER, A.M.; SCOLARI, M.; MEWS, A.; BURGHARD, M.; KERN, K. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. **Nano Letters**, v.7, p.3499-3503, 2007.

[132] HUMMERS Jr., W.S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.

[133] WU, Z.-S.; REN, W.; GAO, L.; LIU, B.; JIANG, C.; CHENG, H.-M. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. **Carbon**, v.47, p.493-499, 2009.

[134] FIM, F.C.; GUTERRES, J.M.; BASSO, N.R.S.; GALLAND, G.B. Polyethylene/Graphite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.48, p. 692–698, 2010.

[135] MAASSEN, T. **Electron Spin Transport in Graphene-Based**. 2013, 182f. Tese (Doutor em Ciências) - University of Groningen, Holanda, 2013.

[136] KLAR, P.; LIDORIKIS, E.; ECKMANN, A.; VERZHBITSKIY, I.A.; FERRARI, A. C.; CASIRAGHI, C. Raman scattering efficiency of graphene. **Physical Review B**, v.87, n.20, p. 205435 – 205435-12, 2013.

[137] LENSKI, D.R.; FUHRER, M.S. **Raman and optical characterization of multilayer turbostratic graphene grown via chemical vapor deposition**, 2010.

- [138] YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. Springer-Verlag, Heidelberg, 2005.
- [139] DAVIES, J. H. **The physics of low-dimensional semiconductors**. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [140] FOWLES, G. R. **Introduction to modern optics**. Dover Publications, New York, 1989.
- [141] GRAF, D.; MOLITOR, F.; ENSSLIN, K.; STAMPFER, C.; JUNGEN, A.; HIEROLD, C.; WIRTZ, L. Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. **Nano Letters**, v.7, n.2, pp 238–242, 2007.
- [142] FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v.97, p.187401-187401-4, 2006.
- [143] GUPTA, A.; CHEN, G.; JOSHI, P.; TADIGADAPA, S.; EKLUND, P. C. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported *n*-Graphene Layer Films. **Nano Letters**, v.6, n.12, pp 2667–2673, 2006.
- [144] WALL, M. The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness, **Thermo Scientific - Application Note 52252**, 2011.
- [145] MAI, M. **Fundamental Theory of Atomic Force Microscopy**. Disponível em <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/afm.html>
- [146] O Microscópio de Força Atômica- Apostila CBPF. Disponível em: <http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/02.html>
- [147] CANTO, B. **Correlação entre a morfologia e o transporte de elétrons em filmes finos de ferro**. 2010. 82f. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

- [148] An introduction to electron microscopy – FEI Company. ISBN 978-0-578-06276-1. Disponível em: www.fei.com
- [149] SIGAUD, L.M. **Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos**. 2005. Dissertação (Mestre em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [150] JACKSON, M.J. **Micro and Nanomanufacturing**, New York: Springer, 2007.
- [151] Figura retirada de figura http://nanooptics.uni-graz.at/ol/work/m_ebl.html
- [152] TENTARDINI, E.K. **Construção de um Equipamento de Deposição tipo Magnetron Sputtering e sua Caracterização através da Deposição de Filmes Finos de Metais e Compósitos**. 2000. Dissertação (Mestre em Engenharia) Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [153] SALVADOR, C.; FREIRE, T.; BEZERRA, C.G.; CHESMAN, C.; SOARES, E.A.; PANIAGO, R.; SILVA-PINTO, E.; NEVES, B.R.A. Properties of Fe/MgO (1 0 0) nanometric films grown by dc sputtering, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.41, n.20, p. 205005, 2008.
- [154] OHRING, M., **The Materials Science of Thin Films**, Academic Press: San Diego, 1992.
- [155] CAUDURO, A. L. F. **Síntese, fotoluminescência e caracterização elétrica de nanoestruturas de ZnO**. 2012. 138f. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [156] RAO, D.V.S.; MURALEEDHARAN, K.; HUMPHREYS, C.J. **TEM specimen preparation techniques**. In: MÉNDEZ-VILAS, A. AND DÍAZ, J. (Eds.) *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. Editora: Formatex Research Center, 2010, p. 1232-1244. MICROSCOPY BOOK SERIES - Number 4.

[157] WILLIAMS, D.B. and CARTER, C.B. TEM Electron Microscopy. Volume 1 - Basics. Editora: Plenum Press Nova Iorque e Londres, 1996, 173f.

[158] ADAM, M.C. **Nitreto de silício depositado por *sputtering* reativo para aplicação em memória não-volátil**. 2013. 107f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

[159] REINA, A.; SON, H.; JIAO, L.; FAN, B.; DRESSELHAUS, M.S.; LIU, Z.; KONG, J. Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 46, p.7602–7606, 2012.

[160] NEMES-INCZE, P.; OSVÁTHA, Z.; KAMARÁSB, K.; BIRÓ, L.P. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. **Carbon**, v.46, p.1435–1442, 2008.

[161] BOFF, M. A. S.; CANTO, B.; HINRICHS, R.; PEREIRA, L.G.; MESQUITA, F.; SCHMIDT, J.E.; FRAGA, G. L. F. Electrical current influence on resistance and localization length of a Co-Al₂O₃ granular thin film. **Physica B**, v. 406, p. 4304-4306, 2011.

[162] BOFF, M. A. S. ; CANTO, B. ; MESQUITA, F. ; HINRICHS, R. ; ARAUJO, L. L. ; BAPTISTA, D. L. ; LUCE, F. ; FICHTNER, P. ; FRAGA, G.L.F. ; PEREIRA, L. G. . Towards the Universal Transport Properties of Metal/Insulator Granular Thin Films in the Low-Field Regime with Increasing Bias Potential or Current. **Progress in Nanotechnology and Nanomaterials**, v. 3, p. 73-78, 2014.

[163] BOFF, M. A. S.; HINRICHS, R.; CANTO, B.; MESQUITA, F.; BAPTISTA, D. L.; FRAGA, G. L. F.; PEREIRA, L.G. Turn on of new electronic paths in Fe-SiO₂ granular thin film. **Applied Physics Letters**, v. 105, p.143112, 2014.

[164] BRYDSON, R. **Electron Energy Loss Spectroscopy**. Microscopy Handbooks 48. Editora: Taylor and Francis, 2006, 137f.

[165] AHN, C. C.; KRIVANEK, O. L. EELS Atlas - A Reference Guide of Electron Energy Loss Spectra Covering All Stable Elements. Arizona State University HREM Facility & Gatan Inc, Warrendale, PA, **1983**.

[166] BINNS, C.; BAKER, S. H.; DEMANGEAT, C.; PARLEBAS, J. C. Growth, Electronic, Magnetic and Spectroscopic Properties of Transition Metals on Graphite Surface. **Science Reports**, v.34, p.105-170, 1999.

[167] NORIMATSU, W.; KUSUNOKI, M. Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.16, p. 3501-3511, 2014.

[168] SONG, F.Q.; LI, Z.Y.; WANG, Z.W.; HE, L.; HAN, M.; WANG, G.H.; Free-standing graphene by scanning transmission electron microscopy. **Ultramicroscopy**, v.110, p.1460–1464, 2010.

[169] SPIE Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication, Seção 2.9. Disponível em http://www.cnf.cornell.edu/cnf_spie9.html

[170] KAMALAKAR, M.V.; DANKERT, A.; BERGSTEN, J.; IVE, T.; DASH, S.P. Enhanced tunnel spin injection into graphene using chemical vapor deposited hexagonal boron nitride. **Scientific Reports**, v.26, p.6146 (2014).